MEDDELANDEN FRÅN ÅBO AKADEMIS GEOLOGISK-
MINERALOGISKA INSTITUT N:o 9
(AVTRYCK UR ACTA ACADEMIAE ABOENSIS. MATHEMATICA
ET PHYSICA V.)

DIE APATITE

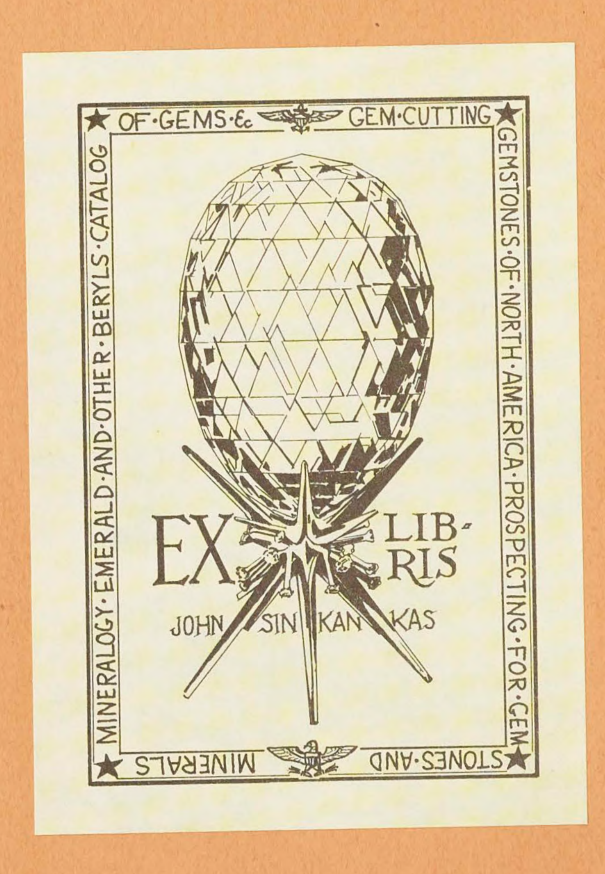
DEREN CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND IHR VERHÄLTNIS ZU DEN PHYSIKALISCHEN UND MORPHOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN

VON

H. HAUSEN

PROF. DER GEOLOGIE UND MINERALOGIE AN DER AKADEMIE ÅBO,
FINNLAND

ÅBO AKADEMI


MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
OF·GEMS·&c
GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
EX LIB-RIS
JOHN SIN KAN KAS

ACTA ACADEMIAE ABOENSIS
MATHEMATICA ET PHYSICA, V, 3.

DIE APATITE

DEREN CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND IHR VERHÄLTNIS ZU DEN PHYSIKALISCHEN UND MORPHOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN

VON

H. HAUSEN

PROF. DER GEOLOGIE UND MINERALOGIE AN DER AKADEMIE ÅBO
FINNLAND

ÅBO AKADEMI

HELSINGFORS
1 9 2 9
A.-B. F. TILGMANNS TRYCKERI

INHALT.

Seite

Einleitung 4

I Über die chemische Formel der Apatite 5

Zusammenfassung 28

II Licht- und Doppelbrechnung und deren Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 30

Lichtbrechung 30

Doppelbrechung 34

III Spezifisches Gewicht und dessen Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 39

IV Die kristallographische Ausbildung und deren Verhältnis zum Chemismus 43

Kristallflächen 43

Achsenverhältnisse der Apatite 49

V Versuch einer Einteilung der natürlichen Apatite 54

Verzeichnis der benutzten Literatur 59

EINLEITUNG.

Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung des Herrn Prof. Dr L. H. Borgström ausgeführt worden ist, stützt sich zum allergrössten Teil auf die verhältnismässig umfassenden, in der Literatur vorhandenen Untersuchungsresultate über die chemische Zusammensetzung, die physikalischen und morphologischen Eigenschaften der Apatite. Wegen der Leichtlösligkeit der Apatite in Säuren liegen schon seit alten Zeiten zahlreiche quantitative Analysen dieser Mineralien vor, obwohl man verhältnismässig spät angefangen hat z. B. den Fluorgehalt zu bestimmen. Der Flächenreichtum besonders der Drusenapatite hat ebenfalls bewirkt, dass die kristallographische Ausbildung derselben eingehend studiert worden ist, wovon man nur durch einen Blick in V. Goldschmidt's Atlas der Kristallformen überzeugt wird. Der Zweck meiner Arbeit ist, auf Grund alles diesen veröffentlichten Materials das nähere Verhältnis des Chemismus' der Apatite zu den physikalischen und morphologischen Eigenschaften durch kritische Verwertungen darzulegen. Es soll hiermit also ein ähnliches Studium an die Öffentlichkeit gegeben werden, das schon über die Feldspäthe, weiter über Olivine, Skapolithe, Granate und andere Mineralien, oder richtiger gesagt — über deren isomorphe Mischungsreihen — durchgeführt worden ist.

Die Nummer, mit denen die Fundortsnamen in den Tabellen versehen sind, beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluss der Arbeit.

Für wertvolle Vorschläge und für das Interresse, mit dem Herr Prof. Dr. L. H. Borgström mein Studium befördert hat, spreche ich ihm hier meinen besten Dank aus.

Akademie Åbo, Februar 1928.

Der Verfasser.

I

UEBER DIE CHEMISCHE FORMEL DER APATITE.

»Im Grossen und Ganzen ist man genötigt unsere Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung des Apatits als äusserst mangelhaft zu bezeichen, so lange wir keine genügende Erklärung für das Defizit an Fluor, Chlor oder anderen Substanzen haben, die den Überschuss an Kalk binden könnten, der vorhanden ist, wenn schon die Phosphorsäure gesättigt worden ist. Ein solches Defizit äussert sich ebenfalls in den klarsten Apatiten. . .» (Nach K. A. G r ö n w a l l, Geol. Fören. i Stockh. Förhandl. 38. 1916. Pag. 428. Aus dem schwed. übersetzt).

Lange Zeit wurde das Mineral Apatit, bevor man begonnen hatte ihm eine mehr ernsthafte Aufmerksamkeit zu widmen, mit Beryll, Chrysolit und Turmalin verwechselt. W e r n e r schlug wie bekannt den Namen Apatit (= Trügling) vor. Kurz nachher entdeckte K l a p r o t h (1788), dass das Mineral ein Phosphat ist, was durch eine spätere Analyse von V a q u e l i n bestätigt wurde. Aus den analytischen Resultaten dieser Herren zog B e r z e l i u s den Schluss, dass der Apatit aus 3 Atomen Kalziumoyd mit einem Atom Phosphorsäure besteht. G. R o s e zeigte (1827), dass mit dem Kalziumphosphat Fluor und Chlor vereinigt sind, und dass das Mineral derselben Mineralgruppe angehört wie Pyromorphit, Mimetesit, etc., mit denen der Apatit sowohl chemische wie kristallographische Verwandschaft zeigt. Gleichzeitig fand R o s e, dass das quantitative Verhältnis zwischen Fluor und Chlor in den Apatiten grossen Schwankungen unterworfen ist,

und dass man im Ganzen genommen zwischen den zwei Gruppen: *Fluorapatit* und *Chlorapatit* unterscheiden kann. Die Formel R o s e' s wird folgendermassen geschrieben:

$$3\ Ca_3\ (PO_4)_2 \cdot Ca\ (F\,.\,Cl)_2$$

Neuere Analysen wurden nachher von V o e l c k e r, R a m m e l s b e r g, A r p p e, von P u s i r e w s k y u. a. veröffentlicht. Die Analysen von P u s i r e w s k y wurden mit dem besonderen Ziel ausgeführt einen näheren Zusammenhang zwischen dem Chemismus der Apatite und einigen deren physikalischen Eigenschaften zu finden. Wir werden weiter unten Gelegenheit finden die Resultate von P u s i r e w s k y näher zu berücksichtigen.

Noch später folgten die Apatitanalysen von H o f f m a n n und P e n f i e l d. Der letztere zeigte zum ersten Mal, dass stark manganhaltige Apatite in der Natur vorhanden sind, in welchen das Ca im Phosphat teilweise durch Mn ersetzt wird.

Im Jahre 1883 erschien J. A. V o e l c k e r s bekannte Arbeit über die chemische Zusammensetzung der Apatite, gestützt auf einer grossen Anzahl eigener Analysen. Er gelangte zu dem Resultat, dass die von R o s e aufgestellte Formel nicht richtig sei, indem die Molekeln CaF_2 und $CaCl_2$ teilweise durch die Mol. CaO ersetzt werden können. Seine Behauptung ist darin begründet, dass er bei seinen Analysen trotz deren Genauigkeit stets ein Defizit an Halogenen bekam,[1] m. a. W. es war ein grösserer oder kleinerer Überschuss an Ca vorhanden, nachdem schon die Phosphorsäure und die Halogenwasserstoffsäuren gesättigt waren. Die Formel wurde von V o e l c k e r in der folgenden Art geschrieben:

$$3\ Ca_3\ (PO_4)_2 \cdot Ca\ (F_2,\ Cl_2,\ O)$$

[1] Ein solches Defizit hatte schon längst vorher C. R a m m e l s b e r g (Handb. d. Mineralchemie, 1860, pag. 352) erhalten, als er einen Apatit aus Schwarzenstein, Zillertal analysierte. Er glaubte jenes sei entweder durch Unzuverlässigkeit der Bestimmungsmetode des Fluors (W ö h l e r s Metode) oder durch ein Irrtum in der Aufstellung der Apatitformel erklärt.

Groth, der die Arbeit Voelcker's in seiner Zeitschrift referiert (Zeitschr. f. Krist. Band XI. 1886, Pag. 109), macht dazu die Bemerkung, dass das Vorhandensein von freiem CaO teoretisch sehr unwahrscheinlich ist, und denkt, dass eine Substitution der Halogenen durch $(OH)_2$ eher anzunehmen sei.

Der Manganapatit, zuerst von Penfield entdeckt, wurde eingehend von M. Weibull (1886) untersucht, diesmal an schwedischem Material (Västanå). Bei einer Diskussion der Apatitformel im Anschluss an die Untersuchung fand Weibull eine ähnliche Erklärung wie Groth (l. c.) um dass Defizit an Halogenen in den Analysen zu erklären.

Er fasst das $(OH)_2$ und die Kohlensäure als sekundäre Produkte auf.

1888 erschien die Arbeit von Brögger und Bäckström über ein karbonathaltiges, apatitähnliches, neues Mineral von Ödegaarden, Bamle, Norwegen, das Dahllit genannt wurde. Die chemische Analyse des Minerals ergab ein Gehalt an CO_2=6.3 %, und das molekulare Verhältnis zwischen Phosphat und Karbonat erwies sich als 4 : 1, wozu noch eine halbe Mol. H_2O zu fügen sei. Halogenen sind in diesem Mineral garnicht vorhanden. Später werden wir Gelegenheit haben zu diesem Mineral zurückzukommen.

Im folgenden Jahre (1889) veröffentlichte J. Hoskyns-Abrahall seine umfassende Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der Apatite. Der grossen Sorgfalt ungeachtet, die bei den Analysen angewandt wurde, kam H. A. jedoch zu demselben Ergebnis, wie auch Voelcker, nämlich, dass ein Teil des Kalziums »ungesättigt» (als CaO) auftritt. Der gefundene Glühverlust $(OH)_2$ (oder ev. Kohlensäure) reicht nämlich nicht aus, um das Defizit an Halogenen zu erklären.

Kurz nachher (1890) erschien das Studium H. Baumhauer's über die Winkelverhältnisse des Apatits aus verschiedenen Fundorten. Hierzu wurden drei Analysen (von König) an gemessenen Apatiten ausgeführt. Baumhauer glaubte die Regel Pusirewsky's bestätigt zu haben, dass der »Fundamentalwinkel» (c : x) mit zunehmen-

dem Chlorgehalt kleiner werde. Indessen ist zu bemerken, dass die besprochenen Apatite sehr arm an Chlor sind.

Das Studium von A. Carnot (1896) über die chemische Zusammensetzung der Apatite fusste teilweise auf eigenen Analysen an Material aus verschiedenen Fundorten. Er fand, dass die meisten Analysen die Formel von G. Rose bestätigen. Die Ausnahmen wurden teilweise dadurch erklärt, dass die Halogenen z. T. durch CO_2 ersetzt werden können, denn er bekam in einigen Analysen einen nicht unbedeutenden Gehalt an CO_2 (oder ung. so viel wie dem Defizit an Halogenen entspricht). Nur ein Paar Analysen zeigten ein abweichendes Verhältnis, indem keine Kohlensäure gefunden wurde, obwohl die Summe der Halogenen sich als sehr niedrig erwies. Wir werden weiter unten diese Fälle näher erörtern. Die Entdeckung Carnot's, dass die Halogenen teilweise durch CO_2 ersetzt werden können, ist von Interresse, besonders, weil er seine Teorie mittels Syntesen bestätigt hat. Er behandelte nämlich einige kohlensäurefreie Apatite mit CO_2 und bekam dadurch eine Apatitsubstanz, die anstatt F teilweise CO_2 enthällt.

Die zahlreichen Apatitanalysen, die eine nicht genügende Menge von Halogenen aufweisen, veranlasste 1897 den damaligen Nestor der Mineralchemiker, C. F. Rammelsberg wiedermal die chemischen Verhältnisse der Apatite zu besprechen. Bei Durchmusterung aller zuverlässigen Analysen kam er zu der Überzeugung, dass ein Defizit an Halogenen in der Tat manchmal vorhanden sein muss, dass aber die Formel nicht so geschrieben werden kann, wie Voelcker es getan hat, sondern dass das überschüssige CaO mit dem Phosphat sich zu einem 'basischen Phosphat' vereinigt. Eine isomorphe Vertretung der Kalziumhalogenide durch CaO kann nach Rammelsberg nicht sein, weil jene Molekeln mit dieser verglichen einen ganz verschiedenen chemischen Charakter haben.

Im Jahre 1902 erschien die Arbeit von Wolff und Palache über die schönen Apatite von Minot (Auburn) Maine, U. S. A., die typische Fluorapatite sind. Im Anschluss an dieses Studium wurde

ein Versuch gemacht, die bisher bekannten chemischen und physikalischen Daten der Apatite in tabellarischer Form zusammenzuführen, wobei die Grösse des »Fundamentalwinkels» (c : x) der Reihenfolge zu Grunde gelegt wurde. Bei allen diesen Apatiten ist der Chlorgehalt jedoch durchgehend sehr gering (bis 0.5 %), weswegen die Teorie von Pusirewsky und Baumhauer, dass der Chlorgehalt für das Achsenverhältnis bestimmend sei, an diesem Material nicht genau geprüft werden konnte. Die Verfasser behaupten jedoch, dass ein grosser Fundamentalwinkel für reine Fluorapatite chakteristisch sei. Die physikalischen Eigenschaften zeigen kein bestimmtes Verhältnis zum Chlorgehalt.

Kurz nachher wurde die Untersuchung von K. Walter über die Apatite von Epprechtstein (Bayern) und Luxullian (Cornwall) veröffentlicht. Wertvoll waren auch die Arbeiten von H. Baumhauer (1908) über die optischen Verhältnisse der Apatite aus verschiedenen Fundorten.

Im Jahre 1912 veröffentlichte R. Nacken seine syntetischen Arbeiten über die Bildungsbedingungen des Apatits. Hierbei ist zu bemerken, dass Apatitsyntesen immerhin schon längst ausgeführt worden sind — d. h. in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts (Daubrée, Manross und Forchhammer). Nacken untersuchte aber auch die erhaltenen syntetischen Produkte in Bezug auf Lichtbrechungsverhältnisse.

In dem folgenden Jahre (1913) erschien die Arbeit von A. F. Rogers über Karbonatphosphat aus Tonopah, Nevada, U. S. A. Er zählt das Mineral zu dem von Brögger und Bäckström im Jahre 1888 aufgestellten Dahllit gleichwie zu dem von Tschirwinsky (1907) beschriebenen Podolit. Schaller versuchte auch ung. gleichzeitig (1912) zu zeigen, dass Dahllit und Podolit in der Tat identische Spezies sind. Die Gegenwart von Kohlensäure in den eigentlichen Apatiten ist übrigens von Rogers selbst (1912, 1913) aus 14 verschiedenen Fundorten nachgewiesen worden, sowohl in den Fluor- wie in den Chlorapatiten. Es existiert also offenbar unter diesen ein isomorphes

Verhältnis zwischen den Halogenapatiten und einem Karbonatapatit, d. h. es bestätigt sich die frühere Annahme von Carnot. Rogers fand ausserdem in den isomorphen Mischungsverhältnissen die Mol. CaO vertreten, und zwar in sehr vielen Fällen. Das häufige Defizit an Halogenen in den Analysen zwang ihn zur Annahme, dass CaF_2 in vielen Apatiten durch CaO vertreten wird. In dem Falle, dass die Mol. CaO zum grössten Teil oder ganz die Kalziumhalogenide ersetzt hat, spricht Rogers vom Spezies »*Voelckerit*», weil, wie oben gesagt, Voelcker der erste war, der die Bedeutung des genannten Defizits hervorhob.

Man hat also nach Rogers die folgenden verschiedenen Apatitverbindungen, die in isomorpher Wechselbeziehung zu einander stehen:

Fluorapatit	$3\ Ca_3$	$(PO_4)_2$.	CaF_2
Chlor »	»	»	$CaCl_2$
Dahllit	»	»	$CaCO_3$
»Voelckerit»	»	»	CaO

Durch seine Studien an Karbonat- und Sulfat-führenden Mineralien aus dem bekannten Laacher-Seegebiet in Rheinland machte R. Brauns (1917) auf das Vorkommen von Sulfat-Apatit aufmerksam, in dem die Halogeniden zum Teil durch die Mol. $CaSO_4$ ersetzt worden sind. In die obenstehende Reihe hat man also einen Apatit mit der genannten Molekel noch zu fügen.

Im Jahre 1916 veröffentlichte K. A. Grönwall eine eingehende Untersuchung über einige schwedische Apatite (Nordmarken und Bolandsgruvan), dabei sich an frühere Studien von Apatiten (aus demselben Lande) sich anschliessend. Er kommt u. a. zu dem Resultat, das die Pyramidenwinkel bei den tafelförmigen Apatiten weniger Schwankungen unterworfen sind als bei den prismatischen. Ob aber diese Schwankungen vom Cl: Gehalt direkt abhängig sind oder nicht, liess sich zur Zeit wegen Mangel an Material nicht entscheiden.

Zu erwähnen ist weiter die wichtige Zusammenstellung über chemische und physikalische Eigenschaften der Apatite, die von M. Seebach in Doelter's Handbuch der Mineralchemie gemacht wor-

den, und im Jahre 1918 erschien ist. Die dort vorhandenen Tabellen sowie die zahlreichen Literaturangaben sind vom Verfasser beim vorliegenden Studium reichlich ausgenutzt worden.

Eine wichtigere spätere Arbeit über einzelne Apatite ist die von A. Bianchi (1919). Von Bedeutung sind auch die von F. Zambonini (1923) ausgeführten Syntesen von Apatiten, in denen u. a. das Ca: Phosphat teilweise durch das Ce: Phosphat ersetzt wird.

Interessant ist die Zusammenstellung von P. Ramdohr (1920) auf Grund aller neueren Apatitanalysen, wobei ebenfalls zwei von ihm ermittelte Analysen deutscher Apatite Verwendung gefunden haben. Er stellt ein ternäres molekulares Verhältnis auf, in der Form eines Dreiecks, wobei die Eckpunkte F, Cl und R enstprechen, die zuletztgenannte Buchstabe dabei als ein Zeichen der Summe des Gehalts an CO_2, SO_3, $(OH)_2$ wie auch des Sauerstoffs des »Voelckerits». Es zeigt sich bei dieser Zusammenstellung, dass die meisten Apatite (mit Punkte bezeichnet) sich näher an die Ecken F und R ordnen und ebenso auf der zwischenliegenden Strecke, während die chlorreichen Apatite zu den Seltenheiten gerechnet werden können. Die »Mischungslücke», die er auf der Strecke R—Cl angiebt, muss wohl wegen Mangel an Material vorläufig als eine offene Frage betrachtet werden. Ramdohr ist selbst der Ansicht, dass die meisten Analysen unvollständig sind, wie in Bezug auf die Bestimmung von CO_3, SO_4 oder des Konstitutionswassers, oder auch hat man F oft nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet.

Im Jahre 1925 veröffentlichte G. Pehrman eine Untersuchung, sowohl chemische wie physikalische, über einen Apatit, der in einem Pegmatit in der Stadt Åbo, Finnland, gefunden worden war. In Anschluss an seine Resultate stellte er eine Tabelle auf, die das Verhältnis zwischen dem Gehalt an F-Apatit, Cl-Apatit und »O-Apatit» einerseits und den physikalischen Konstanten anderseits bei verschiedenen Apatiten zum Vorschein bringen sollte. Die Daten sind zum grössten Teil aus Doelter's Handbuch der Mineralchemie (s. o.) entnommen. Dieser Zusammenstellung wurde auch ein ternäres (Dreieck-) Diagramm

beigefügt (F— Cl- und O-Apatit), das eine ähnliche »Mischungslücke» zwischen Cl- und O-Apatit zeigt, wie auch Ramdohr's Diagramm. Pehrman kam zu dem Resultat, dass die meisten Apatite dem Fluorapatit und dem »Voelckerit» gehören. Ausserdem konnte er feststellen, dass »eine Abhängigkeit der Mengenverhältnisse der Komponenten vom spezifischen Gewicht oder von den Brechungsexponenten nicht wahrgenommen werden kann». Wir werden weiter unten die Resultate von Pehrman besprechen.

Zu erwähnen ist weiter eine eingehende Charakteristik der Apatite von K. Mieleitner in Hintzes Handbuch der Mineralogie (1924). Besonders die daselbst vorhandenen Analysentabellen sind für die vorliegende Arbeit von grossem Nutzen gewesen. Mieleitner's allgemeine Formel der Apatite ist wie folgt:

$$(R\ O_4) \cdot X\ Me_5$$

Bei den eigentlichen Apatiten wird diese Formel verdoppelt. X kann ausser die Halogenen noch CO_3, SO_4, O und $(OH)_2$ vertreten.[1]

In Ni g g l i s' letztem Lehrbuch der Mineralogie (1926) sind sechs verschiedene Apatittypen unterschieden, die einander isomorf vertreten können, nämlich: Fluorapatit, Chlorapatit, Hydroxylapatit, Karbonatapatit, Sulfatapatit und ausserdem »Voelckerit». Das Defizit an Halogenen etc. hat man also gemäss der Voelcker-Rogers'schen Vorstellung erklärt.

Wie bekannt war L. H. Borgström[2] vor mehreren Jahren beim Studium der Skapolithe zu dem Resultat gekommen, dass diese Mineral-

[1] A. Werner (1907) betrachtet die Apatitverbindungen als Einlagerungen von Phosphatmolekeln in Halogenidmolekeln gemäss der allgemeinen Formel (aus der Formel der Hexo Salze):

$$\left[Me \begin{pmatrix} O\ R\ O_3 \cdot Me \\ O\ R\ O_3 \cdot Me \end{pmatrix}_3\right] X_2$$

[2] L. H. Borgström: Die chemische Zusammensetzung der Skapolithe. Zeitschr. f. Krist. Band LIV. 1915.

gruppe nicht, wie man früher annahm, eine isomorphe Mischungsreihe von $CaO . 3 CaAl_2Si_2O_8$ mit $NaCl . 3 NaAlSi_3O_8$ darstellt, sondern dass das Mejonitsilikat statt CaO, $CaCO_3$ führt, welche Molekel sich isomorf mit NaCl vertauscht. In Bezug auf die Frage über die Zusammensetzung der Apatite schlug mir deswegen Prof. Borgström vor, den Gedanken näher zu prüfen, ob vielleicht bei dieser Mineralgruppe ein analoger Fall zu finden sei, d. h. ob unter den Apatiten in der Tat Kohlensäure eine grössere Rolle spiele, als man bisher angenommen hat. Man könnte in diesem Falle wahrscheinlich das Defizit an Halogenen erklären, das sich bei der Berechnung der Apatitanalysen fühlbar macht. Es sei also leicht möglich, dass die Analytiker dem Vorkommen von Karbonat nicht genügende Aufmerksamkeit zugewandt haben. Dafür sprechen auch die unerwartet auftretenden Mengen von CO_2, die schon Carnot und Rogers in einigen Halogenidapatiten aufgewiesen hatten. Übrigens hatte Borgström selbst vor einigen Jahren durch B. Aarnio einige Kohlensäurebestimmungen an Apatiten ausführen lassen, die angeblich frei von CO_2 sein sollten, welche positives Resultat zeigten und folglich die oben erwähnte Vermutung zu bestätigen scheinen.[1]

Es zeigte sich jedoch bei einer kritischen Durchmusterung und Verwertung einer grösseren Anzahl zuverlässiger Analysen, dass ausser dieser Erklärung des vorhandenen Defizits noch eine andere zu berücksichtigen sei, die möglicherweise eine noch grössere Tragweite haben kann und ausserdem den Chemismus der Apatite etwas umzugestalten trachtet. Diese Frage wird nun im Folgenden näher diskutiert.

Wir wollen die Apatite als *Doppelsalze* auffassen, aus zwei verschiedenen Molekeln bestehend, deren Mengenverhältnis durch das Koeffizientenverhältnis 3 : 1 ausgedrückt wird. Die grössere Molekel, die das Phosphat darstellt, wollen wir die *Hauptmolekel* nennen, während die kleinere, die *Nebenmolekel* genannt werden soll.

Wenden wir zuerst unsere Aufmerksamkeit der *Hauptmolekel* zu,

[1] von A. Laitakari veröffentlicht. Bull. Com. géol. de Finlande, N:o 54. 1920.

finden wir, wie verschiedene frühere Analysen gezeigt haben, dass Ca zuweilen isomorf durch Mn vertreten werden kann, in einigen Fällen sogar in beträchtlicher Menge. Hat man doch amerikanische Apatite, die nicht weniger als 10.59 % MnO aufweisen. Noch höherer Gehalt an MnO dürfte in einigen indischen Manganapatiten vorhanden sein, mindestens nach dem spez. Gewicht zu urteilen.[1] Weniger reichlich vorhanden ist das zweiwertige Fe wie auch das dreiwertige, während Mg meistens in ganz geringen Mengen nachgewiesen worden ist (zuerst von G. Bischof). Die bedeutende Rolle, die Mn bei manchen Apatiten spielt, veranlasste M. Seebach (im Doelter's Handbuch der Mineralchemie) die besondere Gruppe »Manganapatite» auszuscheiden. Wie wir unten sehen werden, hat gerade diese Gruppe von den übrigen Apatiten ziemlich abweichende physikalische Eigenschaften.

Das Vorkommen von seltenen Erden, in erster Reihe, Ce, dann Y, La und Di, in dem Apatitphosphat, ist lange eine bekannte Tatsache gewesen, oder seit der Zeit, als Weber (1851) den Snarumapatit (Norwegen) analysierte. In den achtziger Jahren untersuchte Cossa 26 Apatite aus verschiedenen Orten und fand, dass 14 von diesen mittels des Spektroskops die Linie des Di gaben. Die übrigen, die diese Linie nicht zeigten, wurden chemisch untersucht. Bei sämtlichen diesen Apatiten wurde Ce qualitativ nachgewiesen. Dazu analysierte Cossa noch drei von den Di:führenden, und auch diese zeigten sich als Ce:haltig. In der allerletzten Zeit hat Starynkewič-Borneman (1924) eine erneute Untersuchung über das Vorkommen der seltenen Erden in Apatiten aus verschiedenen Fundorten vorgenommen. In 20 von diesen konnte er seltene Erden nachweisen, in allen diesen auch Ce. Die höchsten Werte an russischem Material (77. 1924) zeigen Apatite aus der Kolahalbinsel, näher gesagt aus den pneuma-

[1] L. Fermor (1909) hat das spez. Gewicht eines Manganapatits aus Chárgáon, Nagpur, zu 3,41 bestimmt, das höchste bekannte sp. Gew. der Apatite überhaupt. (The Manganese-Ore Deposits of India. Mem. Geol. Survey of India. Vol. XXXVII. 1909. Pag. 207).

tolytischen Bildungen, die mit den dortigen alkalinen Magmen in Verbindung standen (3.18—0.84 % Selt. Erd). Sie werden jedoch von dem bekannten Apatit aus Langesundsfjord (Norwegen) mit 5 %, sowie von dem aus Narsarsuk (Grönland) mit bis 4.88 % (65) übertroffen, welche Apatite ebenfalls an alkaline Magmengesteine gebunden sind.

In diesem Zusammenhang sei auf die genannten Syntesen von F. Zambonini (1923) hingewiesen, wobei bestimmte Mengen von Ce dem Phosphat zugeführt wurden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass, wie oben gesagt, das Ce:Phosphat das Ca:Phosphat isomorph vertreten kann, obwohl Ce bekanntlich hier dreiwertig, Ca wieder zweiwertig auftritt. Dieselbe Eigenschaft kommt auch dem Y:Phosphat zu. Zambonini bekam auch künstliche Cerapatite, die einen Gehalt an $CePO_4$ bis 8 % aufweisen.

Im Folgenden werden wir bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Apatite zu denjenigen zurückkommen, die seltene Erden führen. Es zeigen sich nämlich hier, ebenso wie in Bezug auf die Mn:haltigen, einige abweichende Umstände.

In ähnlicher Art wie das dreiwertige Ce tritt wohl auch das meistens in den Apatiten in unbedeutender Menge vorhandene Al auf. (Dazu noch dreiwertiges Eisen, das aber selten für sich bestimmt worden ist).

Kommen wir dann zur *Nebenmolekel* des Apatit-Doppelsalzes, an das die interressantesten Fragen des Chemismus' geknüpft sind. Wie aus der historischen Einleitung hervorgeht, sind es eine Reihe von Säureradikalen, die einander isomorph vertreten können, und die ich hier nicht weiter aufzähle. Es genüge darauf hinzuweisen, dass die überaus am häufigsten in der Natur vorkommenden die *Fluorapatite* sind, d. h. die mit der Nebenmolekel CaF_2. Die chemische Zusammensetzung des teor. berechneten reinen CaF_2:Apatits ist:

CaO	55,51 %
P_2O_5	42.25 »
F	3.77 »
Summe:	101.53 %
Ab für O	1,53

Auf Grund der zahlreich vorhandenen Apatitanalysen, die ich aus der Literatur entnommen habe, kann behauptet werden, dass die F:Apatite meistens einen Gehalt an F haben, der nicht weit unter der teoretischen Menge des reinen F:Apatits sinkt. Dieser Umstand geht schon aus der »Frequenzkurve» für F hervor (siehe Fig. 1). Diese Linie erhielt ich in folgender Weise: auf der Abscisse wurden die Anzahl der Apatitanalysen abgestochen, auf der Ordinate die Menge des gefundenen F in Prozent des teor. F:Gehalts (3.7 %) ausgedrückt. Es zeigte sich nun, dass die Linie ziemlich langsam bis 75 % fällt, dann etwas schneller bis 50 %, mehr bis 25 % und sehr steil bis 5 %. Fluorarme Apatite sind also sehr selten.

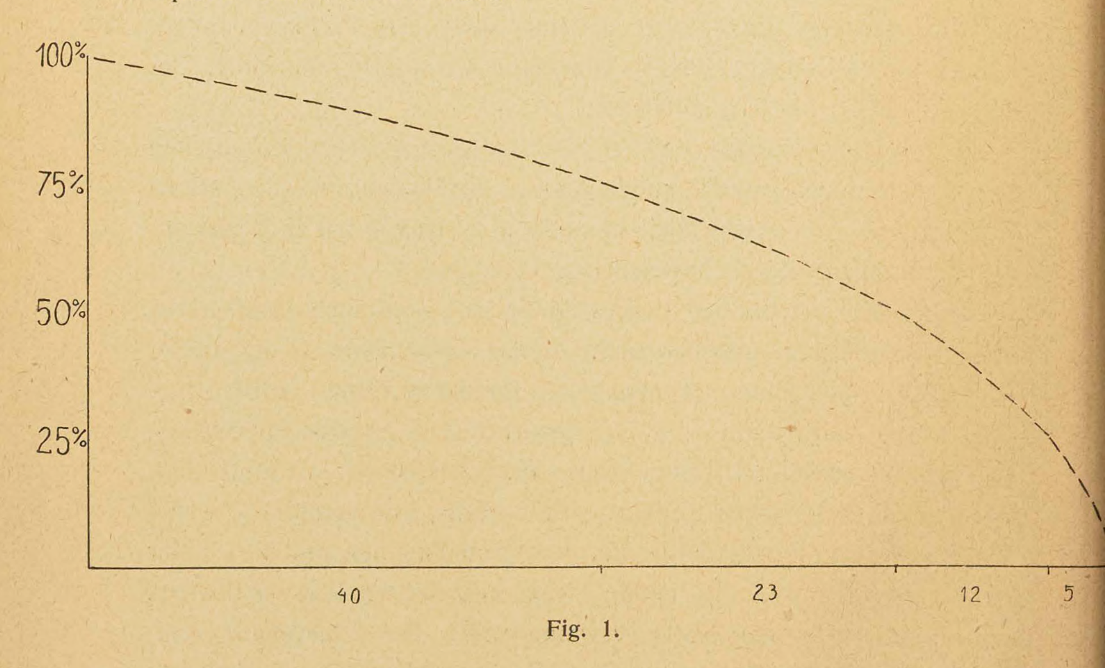


Fig. 1.

Im Gegensatz zu den Fluorapatiten sind die *Chlorapatite*, wie bekannt, in der Natur nur spärlich vertreten, hauptsächlich aus den Mineralfundstätten im südlichen Norwegen bekannt. Unter Chlorapatiten verstehe ich solche, deren Chlorgehalt gleich stark hervortritt wie Fluor in den echten Fluorapatiten. Cl giebt es ja sonst in den allermeisten

analysierten Apatiten, aber öfterst in ganz unbedeutender Menge, weit unter 1 % des Höchstbetrages des Cl:Apatits (6.8 % = 100 %).

Der reine Chlorapatit hat die folgende (teoretisch berechnete) chemische Zusammensetzung:

CaO	53.80 %
P_2O_5	40.91 »
Cl	6.81 »
Summe:	101.52 %
Ab für O	1.52

Analysen der *am meisten chlorreichen, natürlichen Apatite* haben folgende Cl:Mengen:[1]

		Anal.	Cl
74.	Ödegaarden, Bamle	Waage	5.80 %
»	» »	Carnot	5.31 »
32.	Kragerö	»	4.85 »
17.	»	Voelcker	4.10 »
32.	Ödegaarden	Carnot	3.58 »
»	»	»	2.87 »
1.	Snarum	G. Rose	2.71 »
7.	»	Weber	2.66 »
67.	Blaue Kuppe, Eschwege	Ramdohr	2.06 »
74.	Tiree, Schottland	Hancock	1.85 »
29.	Ceylon	Jannasch	1.82 »
17.	Kragerö	Voelcker	1.38 »
»	»	»	1.03 »

Die Apatite, deren Cl:Gehalt unter 1.7 % sinkt, also unter 25 % der teoretischen Summe des Cl:Apatits, können wohl kaum mehr als Cl:Apatite angesehen werden. Weiter unten werden wir versuchen diese Minimigrenze näher zu definieren.

Die obenstehenden Werte des Cl:Gehaltes, sowie andere in den Analysen gefundene, bis zu Spuren herunter, habe ich in ein statistisches Diagramm in derselben Art wie früher die F:Werte eingetragen, d. h. so, dass die Anzahl der Apatite, in Gruppen mit abnehmendem Chlorgehalt

[1] Einige der Voelcker'schen Analysen von Apatiten aus »Norwegen» habe ich nicht mitgenommen.

angeordnet, entlang der Abscisse abgemessen wurde, während die Ordinate die Prozentzahlen der teoretischen Höchstsumme des Chlorgehaltes (6.8 %) veranschaulicht. Man bekommt dabei eine stark krumme Linie, mit der Krümmung nach unten gerichtet (siehe das Diagramm, Fig. 2). Diese Linie hat gleich im Anfang (nach rechts gezählt) ein sehr steiles Fallen, und verflacht dann allmählich, bis sie mit der Abszisse beinahe parallel verläuft, und schliesslich allmählich mit ihr zusammefällt.

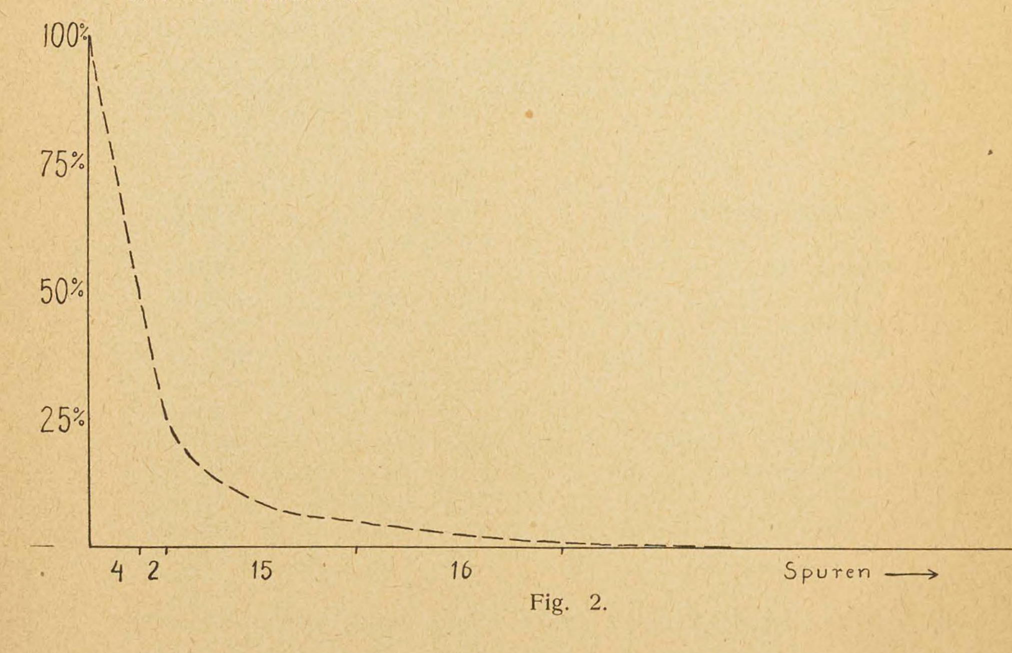


Fig. 2.

Vergleicht man nun die gegenseitigen Mengenverhältnisse des Fluors und des Chlors in den Apatiten mit einander, (siehe das Diagramm Fig. 3, das eine Kombination der F: und Cl:Diagramme darstellt, wobei die Cl:Linie in diesem Diagramm invers eingetragen ist) so findet man, dass F und Cl *überhaupt nicht in komplementärer Beziehung zu einander stehen*, und dass also die übliche Auffassung, dass die Apatite in erster Linie Mischungen zwischen CaF_2- und $CaCl_2$-Apatiten darstellen, so wie seit G. Rose's Zeiten angenommen worden ist, nicht berechtigt ist. Bei dieser Regel können jedoch Ausnahmefälle

vorkommen. Die unten folgende tabellarische Zusammenstellung möchte das oben gesagte einschliesslich der Diagramme näher erläutern:

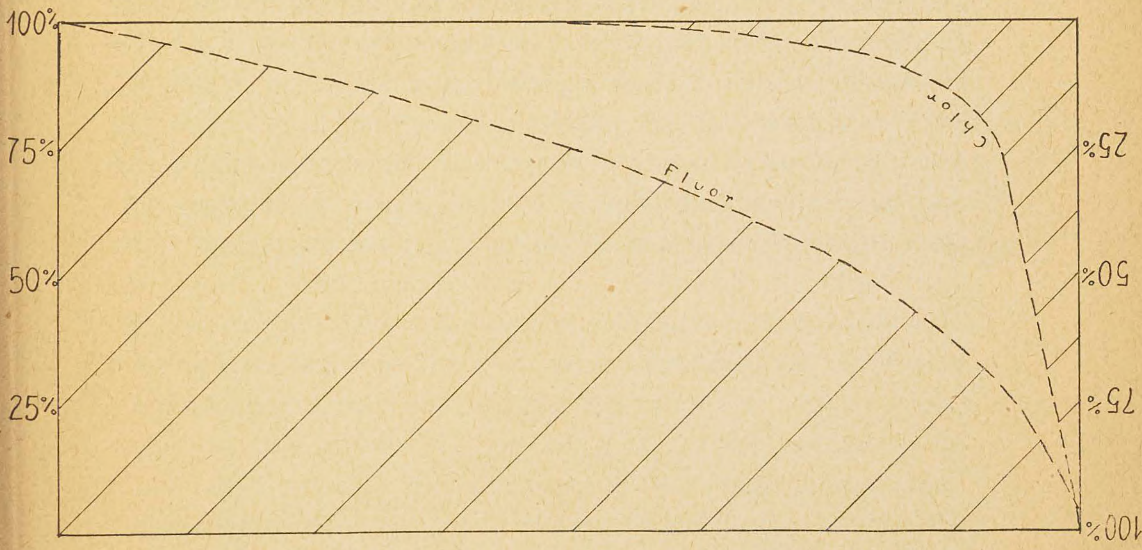


Fig. 3.

Mengenverhältnis zwischen F *und* Cl *in fluorärmeren Apatiten (Gehalt an* F — *unter 75 % der teor. Totalsumme oder unter 2.8 Gew. prozent.)*:

	Fundort	F	Cl
5.	Ersby, Pargas	2.70 %	—
50.	Luxullian, Cornwall	2.63 »	0.10 %
»	» »	2.60 »	0.07 »
»	» »	2.53 »	0.13 »
»	Epprechtstein, Bayern	2.41 »	0.04 »
40.	Minot (Auburn), Maine	2.38 »	— »
67.	Katzenbuckel, Odenw.	2.23 »	0.83 »
74.	Prinzenstein, St. Goar	2.19 »	0.02 »
»	Zwiesel, Bayern	2.15 »	— »
65.	Oberwiesental, Sachsen	2.05 »	2.87 »
24.	Jumilla, Murcia	1.98 »	0.24 »
78.	Åbo, Finnland	1.95 »	0.47 »
75.	New Ross, N. Sc.	1.84 »	— »
65.	Ödegaarden, Bamle	1.66 »	3.58 »
64.	Laacher See, Rheinl.	1.64 »	0.16 »
59.	Zillertal, Tirol	1.20 »	— »
67.	Blaue Kuppe, Eschwege	1.18 »	2.06 »
29.	Ceylon	1.03 »	1.82 »

Aus dieser Tabelle geht also zunächst hervor, dass während der F: Gehalt unter 75 % der teor. Tot. summe stetig sinkt, der Cl:Gehalt sich indifferent verhält und meistens viel zu gering ist um überhaupt eine annähernd komplementäre Rolle zu spielen. Es entsteht also bei sehr vielen Apatiten ein mehr oder weniger auffallendes *Defizit* an Halogenen, das oben in der historischen Einleitung kurz besprochen worden ist, und dessen Erklärung wir weiter unten suchen werden. Dasselbe Defizit geht graphisch aus dem Diagramm Fig. 3 hervor, jedoch nur annähernd, denn die vertikalen Koordinaten der F: und Cl: Linie entsprechen ja ein ander nicht (so dass jede Koordinate einem Apatit entspräche).

Es fragt sich nun, wo ist die Grenze zwischen Fluor- und Chlorapatite zu ziehen? Natürlich könnte man sich mit einer ganz willkürlichen Grenze genügen, wie früher geschehen ist. So könnte man behaupten, die Chlorgrenze läge bei 25 % des teor. Cl-Gehaltes, weil von diesem Punkt aus die Chlorlinie im Diagramm Fig. 2 flacher wird. Anderseits könnte man als die Grenze des Fluorapatits den entsprechenden Wert, 25 % des F-Gehalts annehmen, weil die Fluorlinie hier eine steile Biegung nach unten macht (Diagramm). Besser ist jedoch die Sache näher zu prüfen. Man muss z. B. nachsehen, ob ein Gehalt an 25 % Cl oder F des teor. Gehaltes wirklich die physikalischen und morphologischen Eigenschaften *beeinflussen*. Das wollen wir weiter unten tun, und das Ergebnis der Untersuchung am Schluss der Arbeit zusammenfassen, um eine schärfere Einteilung der Apatite als vorher zu bekommen. Zunächst wollen wir uns jedoch einigen anderen Gruppen von Apatitmineralien zuwenden, und dabei mit den Karbonatapatiten anfangen.

Die *Karbonatapatite*, die in der Einleitung kurz erwähnt worden sind umfassen ziemlich verschiedene Spezies. Dazu kann man nämlich sowohl Apatite des gewöhnlichen Typus' rechnen, die einen wechselnden Gehalt an CO_2 aufweisen, wie auch »reine» (halogenfreie) Karbonatapatite, die z. T. wasserhaltig sind und als besondere Mineralspezies angesehen worden sind. Diese karbonatischen Mineralien sind weniger eingehend bekannt, so dass bestimmte Schlussfolgerungen in Bezug auf die chemische Konstitution nicht gezogen werden können.

Wie in der kurzen historischen Einführung bereits hervorgehoben worden ist, haben manche Apatitanalysen ergeben, dass ein kleinerer oder grösserer Gehalt an CO_2 vorhanden ist. Dieser Umstand veranlasste schon A. Carnot (1896) anzunehmen, dass die Halogenidmolekel in der Apatitformel von $CaCO_3$ teilweise substituiert wird. Denselben Gedanken folgte A. F. Rogers (1913). Den maximalen Fall dieser Substitution, den reinen Kartbonatapatit, nahm er als identisch mit dem von Brögger und Bäckström entdeckten Dahllit an, und dieser Karbonatapatit wurde nun als »Dahllit» in die isomorphe Reihe der übrigen Apatite gestellt.[1]

Zunächst gebe ich eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher mir bekannten, *kohlensäurehaltigen Halogenidapatite* mit Angabe entsprechender Mengen von F, Cl und H_2O:

Karbonathaltige Halogenidapatite.

	Fundort	CO_2	F	Cl	H_2O
13.	Templeton, Canada	2.30 %	1.26 %	0.37 %	—
32.	Renfrew, »	1.50 »	2.26 »	0.28 »	—
61.	Santa Clara, Cal.	1.03 »	— »	— »	0.22 %
74.	Watts Mine, Portland	0.86 »	3.38 »	0.09 »	—
	Skräbböle, Pargas [2]	0.67 »	n. b. »	n. b.	n. b. (nicht
	Perth, Ontario [2]	0.55 »	»	»	bestimmt)
74.	Templeton, Canada	0.52 »	»	»	—
	Ersby, Pargas [2]	0.45 »	(2.70)	»	—
69.	Mansjö, Schweden	0.41 »	3.75 »	0.10 »	—
74.	Grant Mine, Buckingh.	0.37 »	3.47 »	0.26 »	—
	Laurinkari, Åbo [2]	0.322 »	n.b.	n. b. »	n. b.
74.	Ritchie Mine, Portl.	0.22 »	3.86 »	0.23 »	—
61.	Zillertal, Tirol	0.16 »	1.20 »	— »	0.30

[1] Weil man vermuten kann, dass Kohlensäure in sehr kleiner Menge in den allermeisten Apatiten steckt, deswegen auch nicht bestimmt worden ist, versuchte ich ein direktes und schnelles Verfahren auszufinden um diesen Gehalt nachzuweisen. Der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg. So nahm ich mir vor die gegebene Apatitsubstanz in einem Glaskölbchen mit verdünnter Salpetersäure zu erwärmen und die entweichende Kohlensäure (durch Kühlrohr geleitet) in einer Vorlage von gelöstem Baryumhydrat aufzufangen. Beim Nachfiltrieren der entstandenen Baryumkarbonatfällung bekam ich jedoch zu unsichere Werte, teils in Folge einer Absorption von Kohlensäure aus der Luft, teils wegen Gasverlust schon während des Absorptionsprozesses.

[2] A. Laitakari: Bull. Com. géol. de Finlande, N:o 54. 1920. 91.

Wie man aus dieser angeführten Tabelle sieht, ist CO_2 in beinahe durchgehend grösserer Menge als Cl vorhanden, und doch handelt es sich nicht um eigentliche Karbonatapatite, sondern vielmehr um Halogenidapatite, oder richtiger gesagt Halogenid-karbonatapatite.

Eitel hat jüngst (1925) auf syntetischem Wege einen *reinen Karbonatapatit* dargestellt, der genau der gewöhnlichen Apatitformel entspricht (3 : 1). Dieser Apatit enthält 4.31 % CO_2. Die natürlichen (halogenidfreien) Karbonatapatite enthalten nun teils ungefähr gleich viel CO_2, teils viel mehr. So führt der etwas wasserhaltige Dahllit aus Kangerdluarsuk (Grönland) beinahe doppelt so viel Kohlensäure, nämlich 8.06 %. Die chemische Zusammensetzung der beiden erwähnten Karbonatapatite ist wie folgt:

1. *Synt. Karbonatapatit* (Eitel)

CaO	54.40 %
P_2O_5	41.26 »
CO_2	4.31 »
	100.00 %

2. *Dahllit, Kangerdluarsuk* [1]

CaO	54.10 %
P_2O_5	32.40 »
CO_2	8.26 »
Na_2O	0.77 »
Al_2O_3	3.15 »
H_2O	1.32 »
	100.00 %

Der grosse Unterschied in Bezug auf den Gehalt von CO_2 könnte vielleicht dadurch erklärt werden, dass der Dahllit ein Phosphat mit saurem Kalziumkarbonat verbunden sei, nach der Formel:

$$3\ Ca_3P_2O_8 \cdot Ca \begin{matrix} \diagup HCO_3 \\ \diagdown HCO_3 \end{matrix}$$

Aus dieser Formel lässt sich folgende teoretische Zusammensetzung berechnen, die eine annähernde Übereinstimmung mit der des Dahllits oben aufweist:

[1] O. B. Bøggild: Meddelelser om Grønland. LI. 1915. Pag. 440.

3. *Teor. Zusammensetzung eines sauren Karbonatphosphates.*

CaO	51,30 %
P_2O_5	39.00 »
CO_2	8.05 »
H_2O	1.65 »
	100.00 %

Man sieht also, dass der reine Karbonatapatit, der ja die Zusammensetzung des von Eitel syntetisch hergestellten haben soll, einer von den isomorphen Mischungskomponenten sein muss, und nicht wie Rogers angenommen hat, der »Dahllit» der übrigens keine bestimmte oder wenigstens keine analoge Formel hat.[1]

Die z. T. halogenfreien Karbonatphosphate in der Natur, die zu den amorphen Phosphaten mit schwankender chemischer Zusammensetzung herüberleiten (Podolit, Francolit, Staffelit, Quercynit, Collophanit etc.), haben teilweise nahe Anklänge an die Apatite. Die chemische Formel derselben ist jedoch oftmals nicht gut exakt festzustellen. Der Podolit soll nach Schaller (1912) identisch mit Dahllit sein, der Francolit enthält F ebenso wie Staffelit. Alle sind sie mehr oder weniger wasserhaltig.

Zum Schluss werden wir noch eine Gruppe von Apatiten besprechen, nämlich *die alkalihaltigen Apatite.*

Beim Durchmustern des in der Literatur vorhandenen Materials an Apatitanalysen (in Hintze's Handbuch der Mineralogie, 34 Lieferung, 1924, zusammengestellt) findet man, dass manche von diesen einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Na_2O und K_2O aufweisen. Ich werde zunächst diese Apatite in tabellarischer Form, nach abnehmendem Gehalt an Na_2O geordnet, aufschreiben. Dabei habe ich auch zwei neuere Analysen mitgenommen:

---

[1] Nach Tschirwinsky (Centralbl. f. Min. etc. 1918. 4) soll der Dahllit die Zusammensetzung 2 $Ca_3(PO_4)_2$. $CaCO_3 + nH_2O$ haben.

Alkalihaltige Apatite.

	Fundort	Anal.	Na_2O	K_2O	F	Cl	H_2O
78.	Åbo, Finnland	Ekwall ..	1.78 %	0.41 %	1.98 %	0.48 %	—
50.	Luxullian, Cornwall ..	Walter ..	1.11 »	1.07 »	2.60 »	0.07 »	0.35 %
»	» » ..	» ..	1.09 »	1.05 »	2.63 »	0.10 »	0.36 »
»	» » ..	» ..	0.96 »	0.92 »	2.53 »	0.13 »	0.40 »
»	Epp echtstein, Bayern.	» ..	0.95 »	1.03 »	2.41 »	0.04 »	0.37 »
65.	Renfrew, Canada	Jannasch	0.92 »	0.50 »	3.75 »	— »	0.12 »
»	» »	»	0.90 »	0.47 »	4.68 »	— »	0.10 »
50.	Gletsch, Rhônegl.	Walter ..	0.53 »	0.45 »	2.93 »	Sp. »	0.22 »
24.	Jumilla, Murcia	Hoskyns-Abrahall	0.44 »	—	1.98 »	0.24 »	—
74.	Oberwiesental, Sachsen	Sauer....	0.42 »	0.52 »	1.03 »	1.82 »	0.48 »
29.	Ceylon	Jannasch	0.42 »	0.52 »	1.03 »	1.82 »	0.48 »
40.	Auburn (Minot), Maine	Wolff u. Palache .	0.36 »	0.27 »	2.38 »	—	0.29 »
67.	Katzenbuckel,Odenwald	Ramdohr	0.28 »	0.15 »	2.23 »	0.83 »	0.13 » SO_3
65.	Prinzenstein, St. Goar	Sachs ..	0.13 »	0.17 »	2.19 »	0.02 »	0.24 »
74.	Germantown, Penn ..	Eyerman	0.07 »	0.33 »	3.35 »	—	—

Einen in Hintze's Handbuch erwähnten Alk. Apatit aus Laacher See (Brauns) habe ich ausser Acht gelassen, weil die betr. Analyse nur »Summe von Alkalien» = 2.70 % anführt. Wahrscheinlich kommen unter den Apatiten Alkalien noch viel häufiger vor, man hat aber diese Bestandteile eher als Verunreinigungen betrachtet, wenn sie nur kleinere Beträge aufweisen.

Die in der Tabelle angeführten Analysen zeigen mit zwei Ausnahmen (Renfrew) einen nicht genügenden Gehalt an Halogenen um das Ca, das vom Phosphat nicht gebunden wird, annähernd sättigen zu können, welcher Mangel auch nicht durch andere Säureradikalen geholfen wird (nur »Katzenbuckel» hat ein wenig SO_3).

Rechnet man diese Tabelle derart um, dass die Alkalien zu Na_2O und die Halogenen zu F zusammengeschlagen werden (und die in einem Falle vorhandene SO_3 zu dem F geführt wird) bekommt man die untenstehende Serie (hierbei ist ein syntetischer Cl: Apatit von F. Zambonini mitgenommen):

		»Total»-	
		Na_2O	F
72.	Synt. NaCl: Apatit	2.11 %	2.60 %
78.	Åbo	2.05 »	2.21 »
50.	Luxullian	1.82 »	2.64 »
»	»	1.78 »	2.78 »
»	Epprechtstein	1.63 »	2.62 »
»	Luxullian	1.50 »	2.59 »
65.	Renfrew	1.24 »	3.74 »
»	»	1.21 »	3.68 »
50.	Gletsch	0.83 »	2.93 »
74.	Oberwiesental	0.72 »	2.01 »
29.	Ceylon	0.72 »	2.01 »
40.	Auburn (Minot)	0.54 »	2.53 »
24.	Jumilla	0.44 »	2.13 »
67.	Katzenbuckel	0.38 »	2.95 »
74.	Germantown	0.26 »	2.44 »
65.	Prinzenstein	0.24 »	2.20 »

Hierbei ist der Gehalt an Wasser ausser Acht gelassen, weil nicht entschieden werden kann, wann dieser Bestandteil primär oder sekundär ist.

Man findet hieraus, wie gesagt dass die alkaliführenden Apatite mit zwei Ausnahmen (Renfrew) sämtlich einen nicht genügenden Gehalt an F aufweisen, der sich unter 3 % hält. Eine Parallelität zwischen abnehmendem Gehalt an F und zunehmendem Gehalt an Na_2O ist jedoch im Allgemeinen nicht vorhanden.

Dieser offenbare Zusammenhang zwischen F:Defizit einerseits und einer gewissen Menge von Alkalien anderseits könnte dadurch erklärt werden, dass in den Apatiten ausser dem Doppelsalz

$$3Ca_3(PO_4)_2 \,.\, Ca(F, Cl)_2$$

noch das Doppelsalz

$$3Ca_3(PO_4)_2, Na(F \,.\, Cl)$$ vorhanden ist.

Ein derartiges Isomorphieverhältnis kommt, wie man sich erinnnern mag, ebenfalls sowohl in der Skapolithgruppe wie in der Sodalithgruppe vor. Im vorigen Falle hat man, wie Borgström (l. c. pag. 12) gezeigt hat, das Mischungsverhältnis

$$3NaAlSi_3O_8 \,.\, NaCl(\text{Chlormarialith})$$

und

$$3CaAl_2Si_2O_8 . CaCO_3 \text{ (Karbonatmejonit)}$$

In der Sodalitgruppe hat man wieder wie bekannt:

$$3\ Na_2Al_2Si_2O_8 . 2\ NaCl \text{ (Sodalith)}$$

und

$$3\ Na_2Al_2Si_2O_8 . 2\ CaSO_4 \text{ (Hauyn)}$$

In den beiden Mineralgruppen findet man also, dass die Nebenmolekeln trotz der verschiedenen Valenzen der betreffenden Jonen, in isomorpher Wechselbeziehung zu einander stehen.

Um die Brauchbarkeit der oben angeführten neuen Apatitformel zu untersuchen berechnete ich die teoretische Zusammensetzung isomorpher Mischungen von Natriumchloridapatit mit Kalciumchloridapatit (Siehe Diagramm 4) sowie von Natriumfluoridapatit mit Kalziumfluoridapatit (Siehe Diagramm 5). Die durch Berechnung erhaltenen Werte verglich ich dann mit denen einiger Apatitanalysen, die Gehalt an Alkalien aufweisen. Wie aus den Diagrammen ersichtlich, ist die Übereinstimmung eine sehr auffällige.

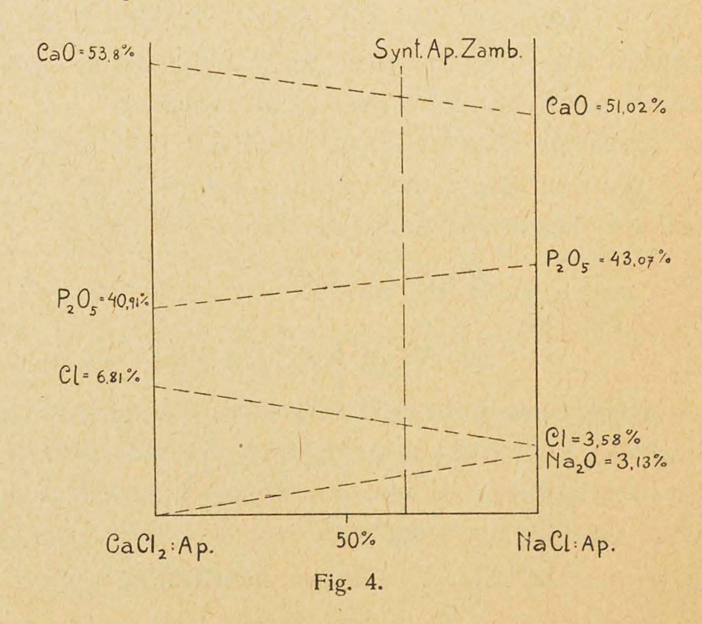


Fig. 4.

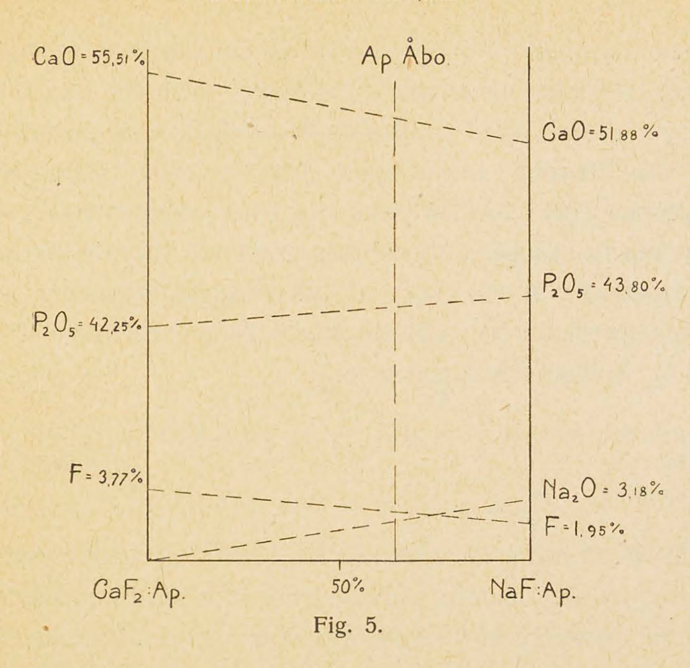


Fig. 5.

Diese Übereinstimmung beweist nicht nur, dass die neue Apatitformel ihre Bestätigung gefunden hat, sondern auch, dass die Alkalien, die in Apatiten vorhanden sind, ausschliesslich in der Nebenmolekel auftreten, und nicht etwa ihre Menge zwischen der Haupt- und der Nebenmolekel verteilen.

Tabelle im Anschluss an die Diagramme 4 und 5.

Bestandteile	Teoretischer NaCl:Ap	Teoretischer NaF:Ap	Synt. Ap. Zamb.		3. Åbo		4. Luxullian	
	Ber.	Ber.	Anal.	Ber.	Anal.	Ber.	Anal.	Ber.
CaO	51.02	51.88	52.03	51.95	53.80	53.15	54.80	54.10
P_2O_5	43.07	43.80	42.24	42.32	41.94	43.20	41.16	42.05
Na_2O	3.13	3.18	2.11	2.05	2.05	2.10	1.42	1.25
F	—	1.95	—	—	2.20	2.50	3.30	3.00
Cl	3.58	—	4.85	4.20	—	—	—	—

In den Analysen Åbo und Luxullian ist das K_2O zu Na_2O umgerechnet, gleichwie die zweiwertigen Basen sowie die Sesquioxide zu CaO umgerechnet sind. Die Alkalien sind nicht, wie man es früher getan hat, in das Phosphat eingerechnet, sondern werden sie mit den Halogenen vereinigt gedacht. Die unter »Ber.» bezeichneten Werte sind also die, die aus den obigen Diagrammen graphisch erhalten worden sind.

Die berechneten Werte, die in der Tabelle angeführt sind, entsprechen folgenden Prozenten der Alkalihalogenidkomponenten im Verhältnis zu den Ca: Halogenidkomponenten:

Synt. Apatit, Zambonini	65 % NaCl : 35 % $CaCl_2$
Åbo	65 » NaF : 35 » CaF_2
Luxullian	40 » » : 60 » »

Die in der Tabelle angeführten Beispiele sind noch dadurch vom Interresse, weil sie erläutern, wie es möglich ist, beim Gebrauch der neuen Formel nur an der Hand der Alkalibestimmung die Mengen der anderen Bestandteile in der Analyse vorauszusagen, einschliesslich des Gehaltes an Halogenen, wenn man nur Auskunft darüber hat, ob dieser F oder Cl ist. Die Annahme des Vorhandenseins der neuen Apatitmolekel, d. h. des Alkalihalogenidapatites bringt eine Erklärung des scheinbaren Defizits an Halogenen, das sich in den Analysen geltend macht, wenn diese nach der bis jetzt üblichen Metode ausgerechnet werden. Ein wirkliches Defizit existiert nämlich nicht. Es mag an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass z. B. der Apatit von Åbo gemäss Pehrman's Ausrechnung nicht weniger als 40.57 % »Voelckerit» enthalten sollte. Zambonini's Analyse (des syntetischen Apatits) führt ihn wieder zu der folgenden Formel (Na_2O zu CaO vereinigt):

$$4.34\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$$

Als *Zusammenfassung* über den Chemismus der Apatite können wir sagen, dass der überaus häufigste in der Natur vorkommende Spezies der *Fluorapatit* ist. Durchgehend findet man aber bei ihm einen grösse-

ren oder kleineren Mangel an F, der von vielen Verfassern schon hervorgehoben und so erklärt worden ist, dass an der Stelle des Nebenmolekels CaF_2 noch ein »ungesättigter» Molekel CaO vorhanden sein soll, das desto grösser ist , je grösser das Defizit an F . Nach der Meinung des Verfassers ist dieses Defizit so zu deuten, dass der F: Apatit noch mit einem *Alkalifluorid*apatit in isomorpher Verbindung vorkommt. Der Gehalt an diesem letzteren Apatitkomponent beträgt zuweilen bis über 50 %. Der gewöhnlichste Apatit entspräche dann der Formel:

$$\begin{cases} n\,3\ Ca_3(PO_4)_2 \,.\, CaF_2 \\ n\,3\ Ca_3(PO_4)_2 \,.\, NaF \end{cases}$$

Je grösser also das »Defizit» an F in einem Apatit ist, um so mehr von dem Alkalihalogenidapatit kommt in dem gewöhnlichen Fluorapatit beigemischt, vor.[1]

Der in die früheren Literatur vielfach erwähnte »Voelckerit»-Apatit, der einem Apatit mit der »ungesättigten» Verbindung CaO entsprechen sollte, kommt also jetzt gar nicht mehr in Betracht.

Chlorapatite sind in der Natur sehr selten, und in der isomorphen Mischungsreihe spielen sie eine nur unbedeutende Rolle. In den meisten Apatiten ist nämlich der Chlorgehlt nur verschwindend klein, dies ebenfalls in solchen, wo der Fluorgehlt dem teoretischen Gehalt lange nicht entspricht. Ein grösserer Austausch zwischen den relativen Mengen von F und Cl existiert also nicht. Wohl häufiger sind dagegen Beimischungen von CO_3, SO_4 oder $(OH)_2$. Hierbei ist aber nicht leicht zu sagen, wann Gehalt an diesen Radikalen primär, wann sekundär, d.h. durch Verwitterung beigebracht ist. Es ist aber wahrscheinlich, dass mindestens die zwei ersteren primäre Bestandteile sind.

Der Teil des Ca, der in der Phosphatmolekel gebunden ist, kann auch teilweise isomorph ersetzt werden, und zwar durch verschiedene zweiwertige basenbildende Elemente, wie Fe, Mn, Mg, auch durch das dreiwertige Ce und andere seltene Erdmetallen.

---

[1] K_2O speilt hierbei meistens im Vergleich mit Na_2O eine untergeordnete Rolle.

II.

LICHT- UND DOPPELBRECHUNG UND DEREN ABHÄNGIGKEIT VON DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG.

Die Apatite sind bekanntlich optisch einachsig, obwohl Ausnahmefälle vorkommen, wie bei den wasserhaltigen Karbonatapatiten, die auch streng genommen keine Apatite sind. Die Lichtbrechung ist durchgehend hoch, rund 1,640 für den ordinären Strahl im Na : Licht. Die Doppelbrechung ist auffallend niedrig, — meistens 0.004—0.003, zuweilen aber darunter, bis 0.0016. Der optische Charakter ist beinahe ohne Ausnahme negativ.

Wenden wir uns zunächst der *Lichtbrechung* zu, können wir aus dem jetzt vorliegenden, recht umfassenden Beobachtungsmaterial feststellen, dass die verschiedenen Apatite recht abweichende Werte aufweisen. Gemäss der Zusammenstellung, die ich auf Grund des im Doelter's Handburch der Mineralchemie veröffentlichten Materials sowie anderer Arbeiten gemacht habe, geht hervor, dass die höchsten Werte bei 1.6691 ω_{Na} und bei 1.6653 ε_{Na} liegen (Ödegaarden, Bamle), während die niedrigsten 1.6335 ω_{Na} resp. 1.6316 ε_{Na} sind (Auburn, Maine).

Diese Schwankungen der Lichtbrechung sind auch den früheren Forschern nicht entgangen. So beobachtete Zimanyi (1894) für Apatite aus Jumilla, Murcia, Sulzbachtal, Zillertal und »Tirol» wechselnde Werte, die er als durch verschiedene chemische Zusammensetzung hervorgerufen ansah. Jedoch teilt er keine chemische Analysen zur Bestätigung mit. 1907 fand Walter, dass Apatite aus Epprechtstein, Bayern und Luxullian, Cornwall mit steigendem Gehalt an Mn eine Erhöhung sowohl der Licht- wie der Doppelbrechung aufweisen. Dass Fe in den Apatiten eine ähnliche Rolle spielen soll wie z. B. in den Silikaten scheint natürlich. Diese Vermutung wird auch im Folgenden näher dargelegt.

Im Jahre 1908 erschien die Untersuchung von H. Baumhauer über die Licht- und Doppelbrechung der Apatite. Er fand, dass mit abnehmendem Wert des Fundamentalwinkels (c : x) sowohl Licht- wie Doppelbrechung zunehmen. Dies soll aber nur für klare, farblose Kristalle gelten, während die farbigen sich abweichend verhalten. Baumhauer spricht die Hoffnung aus, dass dieses Studium noch weiter fortgesetzt werden möchte.

Pehrman (1925) beobachtete, dass die chlorreichen Apatite höhere Lichtbrechung zu haben scheinen.

Der Verfasser griff die Frage über die optischen Verhältnisse der Apatite damit an klarzulegen, inwieweit ein steigender Chlorgehalt die Lichtbrechung beeinflusst. Ich errichtete ein Diagramm mit den Werten des ordinären Strahls als Ordinate und den Werten des Chlorgehalts in Gewichtsprozent als Abscisse. Als normative Linie im Diagramm benutzte ich Nackens (1912) teoretische Linie, deren Endpunkte den Wert der Lichtbrechung des ordinären Strahls im Na: Licht des syntetischen CaF_2 : Apatits einerseits und des syntetischen $CaCl_2$: Apatits anderseits darstellen. Die natürlichen Apatite ordnen sich nun sehr schlecht dieser Linie entlang. Abgesehen davon, dass die meisten Apatite sich auf dem Feld im Diagramm anhäufen, wo Apatite mit weniger als 1 % Cl eingeräumt sind, stehen sie von der erwähnten teoretischen Linie ziemlich weit ab, desto mehr, je chlorärmer sie sind. Anderseits folgen die chlorreicheren Apatite mehr der teoretischen Linie, wie der Apatit aus Blaue Kuppe mit 2.06 % Cl, der Apatit aus dem New Concord Meteorit mit 4.87 % Cl und der Ap. aus Ödegaarden, Bamle mit 5.8 % Cl. Aus diesen Punktlagen geht immerhin hervor, dass, wie schon früher wahrgenommen worden ist, ein zunehmender Chlorgehalt die Lichtbrechung steigert. Hierbei muss, wie man sieht, der Chlorgehalt schon recht beträchtlich sein, sonst tritt keine solche Übereinstimmung hervor. Bei den Fluorapatiten, die nur weig Cl führen, überdecken nämlich die Wirkungen anderer Komponente dieselben des Chlors, wie wir weiter unten sehen werden.

Die teoretische Linie von Nacken bleibt also

die normative Linie für die Lichtbrechungsveränderung der natürlichen Apatite mit wachsendem Chlorgehalt. Mit jedem % Cl steigt die Lichtbrechung ung. 0.0050.

Danach untersuchte ich mit Hilfe einer ähnlichen diagrammatischen Zusammenstellung den Einfluss des Mangangehaltes. Die Manganapatite, bei denen die Lichtbrechung bestimmt worden ist, sind wohl nicht viele. Die Linie der Lichtbrechungsveränderung erhielt ich jedoch mit Hilfe folgender Apatite: Luxullian, Cornwall (4.10 % MnO) New Ross, N. Sc. (3.12 % MnO) Antsongombato, Madagascar (1,80 % MnO) und Gletsch, Rhônegletscher (0.39 % MnO). Diese sind alle chlorfrei, weswegen der Einfluss des Cl auch nicht eliminiert werden braucht. Der Endpunkt der Linie stellt den reinen syntetischen Fluorapatit dar. Ein steigender Mangangehalt bewirkt also eine Erhöhung der Lichtbrechung der Apatite. Mit jedem Gew. prozent MnO steigt die Lichtbrechung (wenn andere störende Einflüsse eliminiert werden) ung. 0.0030.

Nachdem der Einfluss des Gehaltes an MnO festgestellt worden war, konnte ich, ungeachtet des zur Verfügung stehenden recht dürftigen Materials eine ähnliche »Eisenlinie» konstruieren. Weil in den meisten von diesen Apatiten auch Mn vorhanden ist, war es nötig den Einfluss des letzteren Bestandteiles zu eliminieren. Um die geringen Mengen des Fe verwerten zu können fand ich es am Zweckmässigsten alles Fe_2O_3 als FeO umzurechnen, weswegen das »FeO» im Diagramm »Totaleisenoxid» bedeutet. Die hierbei erhaltene Linie stützt sich hauptsächlich auf New Ross (2.27 % FeO), weiter auf Jumilla, Murcia (0.96 % FeO) und einigen anderen mit noch weniger FeO: Gehalt. Es zeigt sich, dass ein zunehmender Gehalt an FeO die Lichtbrechung bedeutend steigert, ungfähr gleich stark wie im Falle des MnO (0.0040). Die Resultate stehen ja in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei den Silikaten und anderen Fe- und Mn-haltigen Mineralien, die man chemisch und optisch näher untersucht hat.

Weiterhin untersuchte ich den Einfluss des Gehaltes an Alkalien auf die Lichtbrechungsverhältnisse. Zu diesem Zweck nahm ich mir vor ein ähnliches Diagramm wie oben zu konstruieren. Auf der Abscisse mass ich den »Totalfluorgehalt» in Gewichtsprozent aus, dabei alles Cl als F umrechnend. Alkalihaltige Apatite stehen für eine solche statistische Behandlung auch nicht viele zur Verfügung, wenigstens solche, bei denen Bestimmungen der Lichtbrechung vorliegen. Diese Apatite ordnen sich nun im Diagramm derart, dass mit abnehmendem Gehalt an F zugleich der Gehalt an Alkalien zunimmt (siehe oben Seite 24). Nachdem ich alle Punkte abgestochen hatte, unternahm ich verschiedene Korrektionen der Lichtbrechung mit Hilfe von den Koeffizienten für Cl, MnO und FeO.

Es zeigte sich nun, dass die alkaliführenden Apatite mit zunehmendem Gehalt an Alkalien[1] nur wenig abweichende Werte der Lichtbrechung aufweisen, oder richtiger gesagt, die Veränderung ist praktisch genommen für ω_{Na} ungefähr gleich Null.

Zum Schluss gebe ich eine tabellarische Zusammenstellung über die empirischen Werte der Lichtbrechung des ordinären Strahls verschiedener Apatite und über deren wichtigsten beeinflussenden Bestandteile, die also zu Korrektionen Veranlassung gegeben haben:

Tabelle über die Werte der Lichtbrechung des ordinären Strahls verschiedener Apatite und über deren wichtigsten beeinflussenden Bestandteile (Gew. %).[2]

Fundort	ω Na	F	Cl	SO_3	»Tot. FeO»	MnO	»Tot. Na_2O»
74. Ödegaarden, Bamle ...	1.6691	—	5.80	—	0.67	—	—
72. Synt. Ce : Apatit	1.6669	—	—	—	—	—	—
55. Synt. $CaCl_2$: Apatit ...	1.6667	—	6.80	—	—	—	—
75. New Ross, N.Sc.	1.6570	1.84	—	—	2.27	3.12	—
79. New Concord Meteor ...	1.6550	—	4.87	—	—	—	—
66. Rossa, Val Devero	1.6508	Sp.	0.05	—	—	—	N.b.

[1] Als »Totalnatriumoxid» umgerechnet.

[2] Gehalt an »Tot. Na_2O» ist mit eingenommen, um das Defizit an F in den entsprechenden Apatiten zu erklären. Die Alkalien haben, wie oben gezeigt worden ist, keinen nennenswerten Einfluss auf die Lichtbrechung.

Fundort	ω Na	F	Cl	SO_2	»Tot. FeO»	MnO	»Tot. Na_3 O»
25. 44 Pisek, Böhmen	1.6482	3.56	Sp.	—	—	Sp.	—
24. Zillertal, Tirol	1.6461	1.54	—	—	—	—	—
67. Blaue Kuppe, Eschw. .	1.6449	1.18	2.06	—	0.85	Sp.	Sp.
50. Luxullian, Cornw.	1.6426	2.53	0.13	—	0.33	4,10	1.57
67. Katzenbuckel, Odenw..	1.6392	2.23	0.83	0.59	0.11	1.76	0.38
74. Antsongombato, Mad.	1.6390	3.46	0.20	—	—	1.80	—
24. Jumilla, Murcia.........	1.6389	1.98	0.24	—	0.48	—	0.44
52. Knappenwand, Tirol	1.6385	3.63	0.03	—	—	—	—
64. Laacher See	1.6383	1.64	0.16	1.13	0.63	—	2.70
42. 47 Malmberget, Gellivare	1.6381	3.67	0.19	—	0.24	—	—
63. Nordmarken, Schweden	1.6377	3.07	0.05	—	—	0.06	—
50. Luxullian	1.6375	2.63	0.10	—	0.27	1.74	1.78
78. Åbo, Finnland	1.6370	1.95	0.47	—	—	Sp.	2.05
62. Sunk, Steiermark	1.6358	3.02	—	—	0.08	—	—
46. Gletsch, Rhônegl	1.6356	2.93	Sp.	—	0.35	0.39	0.83
32. Sulzbachtal, Tirol......	1.6355	3.63	0.03	—	0.48	—	—
69. Mansjö, Schweden......	1.6340	3.75	0.10	—	0.31	—	—
50. Epprechtstein, Bayern	1.6338	2.41	0.04	—	0.45	0.79	1.63
» Luxullian	1.6337	2.60	0.07	—	0.21	0.39	1.82
40. Auburn, Maine	1.6335	2.38	—	—	0.30	0.85	0.54
55. Synt. CaF_2 : Apatit....	1.6325	3.80	—	—	—	—	—

Kommen wir dann zur *Doppelbrechung* der Apatite über. Wie bekant ist diese meistens sehr gering, und die Schwankungen, die bis jetzt bei den verschiedenen Apatiten gefunden worden sind, können schon aus diesem Umstande nicht bedeutend sein. Sie sind immerhin vorhanden, und beim genaueren Studium findet man, dass diese Schwankungen gleich wie diejenigen der Lichtbrechung ihre speziellen Ursachen haben.

Um diese Ursachen näher klarzulegen nahm ich mir vor ähnliche Diagramme wie im vorigen Falle zu konstruieren.

Zuerst untersuchte ich den Einfluss des MnO :Gehaltes. Als Endpunkte der Linie dienten der syntetische, reine CaF_2 :Apatit nach Nacken mit 0.003 und der Apatit von Västanå, Schweden, (5.95% MnO) mit — 0.0037 (Västanå ist ein Fluorapatit ohne Cl) weiter der Apatit von New Ross (3.12 % MnO). Dagegen bleibt eine ganze Anzahl von Apatiten weit unterhalb der MnO-Linie. Diese sind aber alle zugleich Alkaliapatite, am meisten die, die zu unterst im Dia-

gramm liegen. Es existiert also offenbar ein Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt und der Grösse der Doppelbrechung, wie wir auch später sehen werden.

Die »Eisenlinie» wurde in ähnlicher Weise konstruiert. Hierbei wurde gleich wie im vorigen Falle alles Eisen als FeO umgerechnet. Als Endpunkte dieser Linie dienten einerseits der synt. Fluorapatit nach N a c- k e n, anderseits der Apatit von New Ross (FeO = 2.27 %), dessen Lage mit dem Koeffizient des MnO : Gehaltes vorher korrigiert wurde. Västanå fällt bei derselben Korrektion beinahe auf die Linie, nahe an deren unteres Ende. Blaue Kuppe und Jumilla liegen dicht an der Linie, Bamle etwas unterhalb, und noch weiter nach unten der Apatit aus Laacher See; dieser ist aber alkaliführend. Sonst bemerkt man, dass die »Eisenlinie» eine viel steilere Lage annimmt als die »Manganlinie», m. a. W. dass *der Einfluss des Eisengehaltes auf die Doppelbrechung offenbar viel energischer als der des Mangangehaltes wirkt.* Bei 2 % MnO ist nämlich die Doppelbrechung ung. 0.00322, während sie bei 2 % FeO nicht weniger als 0.0062 sein soll, vor- ausgesetzt dass wir mit einem CaF_2 :Apatit zu tun hätten.

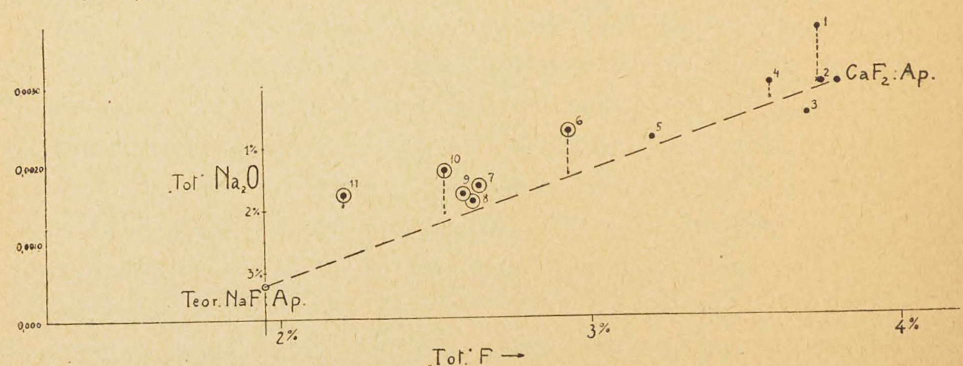
Kommen wir dann zum Einfluss des Chlorgehaltes. Wie aus N a c- k e n's syntetischen Untersuchungen hervorgeht, steigt die Doppelbrechung von CaF_2 : Apatit bis zum $CaCl_2$: Apatait, oder von 0.0030 bis 0.0053. Wegen Mangel an Material können sehr wenige natürliche Chlorapatite in ein solches Diagramm eingetragen werden. »Blaue Kuppe» mit 2.06% Cl hat wie zu erwarten eine ziemlich hohe Doppelbrechung, nämlich 0.0043, Ap. aus New Concord Meteorit mit 4.87 % Cl-0.0040, »Ödegaarden, Bamle» dagegen weist einen etwas zu niedrigen Wert auf-0.0038, trotz des hohen Cl : Gehaltes (5.8 %).

Zum Schluss nahm ich mir vor den Einfluss des sogenannten Fluordefizits der Apatite[1] auf die Doppelbrechung zu untersuchen. Zu diesem Zweck rechnete ich alles Cl, SO_3 und CO_2 als F um und bekam dadurch

---

[1] Richtiger gesagt: Halogenendefizit.

das »Totalfluor» in Gewichtsprozenten ausgedrückt, und trug die Werte in eine Abscisse eines Diagramms ein. Als Ordinate dienten die verschiedenen Werte der Doppelbrechung der Apatite. (Siehe Fig. 6!).



Ringe: Alkaliapatite.

1. Västanå, Schonen. — 2. Mansjö, Hälsingland. — 3. Sulzbachtal, Tirol. — 4. Antsongombato, Mad. — 5. Nordmarken, Värmland. — 6. Gletsch, Rhônegl. — 7. Luxullian, Cornwall. — 8. Epprechtstein, Bayern. — 9 Luxullian. — 10. Auburn (Minot), Maine. — 11. Åbo, Finnland.

Dieses Diagramm trägt den Charakter einer Versuchskonstruktion. Teils sind die Daten zu spärlich, teils sind manche unter diesen nicht klar (s. u.). Bei 7. 8. u. 9 sind Korrektionen für MnO+FeO nicht vorgenommen, weil die Mengen dieser Best. teile in Widerspruch mit der betr. Doppelbrechung stehen (vergl. oben!).

Fig. 6.

Nach durchgeführten Korrektionen in Bezug auf den »Mangan»- und »Eisen-Gehalt» (neben dem unbedeutenden Cl :Gehalt) in vertikaler Richtung bekam ich eine Reihe von Punktlagen, die sehr deutlich zeigt, *wie diejenigen Apatite, die Alkalien enthalten, eine niedrigere Doppelbrechung haben*, und zwar desto mehr je mehr von diesen vorhanden ist. Ich konnte eine Linie konstruieren, eine »Alkalilinie», die vom Punkt des synt. CaF_2 :Apatits nach links fällt. (Fig. 6). Entlang dieser Linie ordnen sich also die alkaliführenden Apatite, und je tiefer nach links sie zu liegen kommen, desto mehr an Alkalien führen sie. Gletsch, der von den Apatiten dieser Art am höchsten in der Reihe liegt, hat dem entsprechend den niedrigsten Wert der Alkalien oder »Tot. Na_2O» -0.83 %. während Åbo, der am Tiefsten liegen sollte (nach Korr. mit Cl) »Tot. Na_2O» = 2.05 % aufweist.

Wie im Diagramm der Lichtbrechung gibt es freilich auch hier eine Reihe von Ausnahmen, die mehr oder weniger störend auftreten. Der Apatit von Laacher See liegt, obwohl alkalihaltig, viel zu hoch im Diagramm, auch nach Korrektion mit MnO und Cl. Hierbei ist aber zu bemerken, dass das Mineral ziemlich viel SO_3 führt, und den Betrag dieser Korrektion kennen wir nicht. Wahrscheinlich käme der Punkt mit der letzteren auf der »Alkalilinie» zu liegen, und zwar nahe am unteren Ende, was auch der hohe Gehalt an »Alkalien» - 2.7 % berechtigt. Der Apatit von Åbo käme noch etwas weiter nach unten, wenn wir Korrektion für den Eisengehalt (der aus der Analyse nicht hervorgeht) ausführen könnten. Der Apatit von Nordmarken ist seiner Lage nach zu urteilen möglicherweise ein Alkaliapatit, ebenso der von Sulzbachtal. Eine ganz abnorme Lage würde der Apatit von Pisek einnehmen, der, obwohl ein ausgeprägter CaF_2 :Apatit, eine Doppelbrechung von nicht weniger als 0.0051 zeigt. Ebenso käme der alkaliführende Apatit von Katzenbuckel in eine ganz unerwartete Position, ungeachtet der vorgenommenen Korrektionen. Für diese Fälle müssen Erklärungen noch gefunden werden.

Alles im Allen finden wir, dass ein Gehalt an Alkalien auf den Betrag der Brechung des extraordinären Strahls erhöhend wirkt, so dass die Doppelbrechung erniedrigt wird. In Bezug auf die Doppelbrechung wirkt also ein Alkaligehalt nur *in positivem Sinn*, weil, wie gesagt die Apatite optisch negativ sind. In negativer Richtung wirken dagegen ein Gehalt an FeO und MnO sowie an Cl. Es findet also ein Wechselspiel verschiedener Bestandteile statt, und will man das Wirkungsdiagramm eines einzelnen Komponentes konstruieren, muss man folglich alle anderen Einflüsse eliminieren. Man wird also finden, dass z. B. eine Tabelle, wie die von W o l f f und P a l a c h e (1902) augestellte, wo nur F und Cl aus dem chemischen Bestand herausgegriffen sind, keine nähere Beziehungen zwischen Chemismus und physikalischen Eigenschaften zeigen *kann*. Dasselbe gilt ebenso der tabellarischen Zusammenstellung von P e h r m a n (1925), wo die Apatite teils nach abnehmendem Molekularprozent an F:Apatit, teils an Cl:Apatit geordnet sind.

Tabellarische Uebersicht über die Doppelbrechung der Apatite und die wichtigsten beeinflussenden Bestandteile (Gew. %).

Fundort	ω—ε	MnO	FeO	F	Cl	CO_2	»Tot. Na_2O»
82. Synt. $CaCO_3$: Apatit .	0.0090	—	—	—	—	4.2	—
75. New Ross, N. Sc.	0.0070	3.12	2.27	1.84	—	—	—
72. Synt. NaCl : Apatit ...	0.0058	—	—	—	4.85	—	2.11
66. Rossa, Val Devero......	0.0054	—	—	Sp.	0.05	—	N.b.
55. Synt. $CaCl_2$: Apatit ...	0.0053	—	—	—	6.8	—	—
25. 44. Pisek, Böhmen	0.0051	Sp.	—	3.56	—	—	—
61. Santa Clara, Cal.	0.0050	—	0.24	—	—	1.03	—
67. Katzenbuckel, Odenw.	0.0048	1.76	0.11	2.23	0.83	—	0.38
24. Zillertal, Tirol	0.0044	—	—	1.54	—	—	—
52. Rothenkopf, Zillert. ...	0.0043	—	—	N.b.	0.085	—	—
67. Blaue Kuppe, Eschw .	0.0043	Sp.	0.45	1.18	2.06	Sp.	Sp.
79. New Concord Meteor .	0.0040	—	—	—	4.87	—	—
Ödegaarden, Bamle[1] .	0.0038	—	0.67	—	5.80	—	—
42. 47. Malmberget, Gellivare	0.0038	—	0.24	3.67	0.19	—	—
36. Västanå, Schonen	0.0037	5.95	—	3.74	Sp.	—	—
69. Ersby, Pargas[2]	0.0035	—	0.86	2.70	Sp.	0.45	—
64. Laacher See, Rheinl. .	0.0033	—	0.63	1.64	0.16	(SO_3-1.13)	2.70
69. Mansjö, Schweden ...	0.0030	—	0.31	3.75	0.10	0.41	—
55. Synt. CaF_2 : Apatit ...	0.0030	—	—	3.8	—	—	—
62. Sunk, Steiermark	0.0030	—	0.08	3.02	—	—	—
70. Antsongombato, Mad. .	0.0030	1.80	—	3.46	0.20	—	—
52. Knappenwand, Tirol .	0.0029	—	0.39	3.63	0.03	—	—
» Göschenen	0.0027	—	—	3.63	0.01	—	—
32. Sulzbachtal, Tirol ...	0.0026	—	0.48	3.63	0.03	—	—
12. St. Gotthard	0.0025	—	—	—	0.03	—	—
46. Gletsch, Rhonegl.	0.0024	0.39	0.35	2.93	Sp.	—	0.83
63. Nordmarken, Schweden	0.0023	0.06	—	3.07	0.05	—	—
40. Auburn, Maine	0.0019	0.85	0.3	2.38	—	—	0.54
50. Luxullian, Cornwall ...	0.0017	4.10	0.33	2.53	0.13	—	1.57
» » » ...	0.0016	1.74	0.27	2.63	0.10	—	1.78
78. Åbo, Finnland	0.0016	—	—	1.95	0.47	—	2.05
50. Epprechtstein, Bayern.	0.0015	0.79	0.45	2.41	0.04	—	1.63

Gleich wenig wie in der früher erwähnten Tabelle stellt sich hier eine Regelmässigkeit heraus, was auch Pehrman selbst hervorhebt.

---

[1] Anal. Waage in: Brögger u. Reusch: Vork. des Ap. in Norwegen. Zeitschr. d. d. Geol. Ges. XXVII. 1875. Pag. 674.

[2] Die opt. u. chem. Daten bez. sich nicht auf dieselbe Spezies. (Vergl. A. Laitakari: Bull. Comm. géol. de Finlande. N:o 54. 1920. Pag. 91).

Betreffs der Doppelbrechung der Apatite ist Pehrman zu dem Schluss gekommen, dass dieselbe im Grossen genommen mit abnehmendem F:Gehalt abnimmt, eine Erfahrung, die sich mit dem früher in dieser Abhandlung geäusserten deckt.

III.

SPEZIFISCHES GEWICHT UND DESSEN ABHÄNGIGKEIT VON DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG.

Dass die Apatite eine beträchtliche Schwankung in Bezug auf das spezifische Gewicht aufweisen, hat man schon längst beobachtet. So fand G. Rose (1827) Werte zwischen 3.166 und 3.235 (aus 10 Apatiten). Dass diese Schwankungen im Zusammenhang mit dem relativen Mengenverhältnis von F und Cl ständen, konnte er jedoch nicht nachweisen. Pusirewsky hat nachher (1862) mehrere russische Apatite untersucht und verschiedene Werte gefunden, die er mit den relativen Mengen von Cl verbindet, obwohl der Chlorgehalt seiner Apatite überhaupt sehr unbedeutend ist (bis 0.8 %). Eine solche Abhängigkeit ist, wie wir sehen werden, sehr unwahrscheinlich, denn er hat gar nicht andere, vielleicht kräftiger wirkende Faktoren in Rechnung gezogen. Pusirewsky sagt übrigens selbst, dass Unregelmässigkeiten des Sp. Gew. im Verhältnis zum Chlorgehalt wahrscheinlich auf mangelnder Reinheit des Materials beruhen.

In der Tat ist der Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen CaF_2 : und $CaCl_2$:Apatit sehr unbedeutend, wie Bestimmungen an reinen syntetischen Produkten gezeigt haben. Im vorigen Falle hat man ein spez. Gewicht von 3.18, im letzteren von 3.17. Gemäss einer Zusammenstellung, die der Verfasser aus der Literatur gemacht hat, bewegen sich die Werte des spez. Gewichtes bei den natürlichen Apatiten am meisten um diese Zahlen. Die obere Grenze der gewöhnlichen

(Fluor-)Apatite liegt ung. bei 3.20, die untere kann jedoch bis 3.094 (Pisek) herabsinken, ohne dass man einsehen kann, welche Faktoren dabei ihren Einfluss ausüben. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dass die 'leichteren' Spezies nicht ganz reines Material sind, sondern fremde Einschlüsse beherbergen. Eine Beimengung z. B. von Quarz würde ja das sp. Gewicht herabdrücken. ebenso das Vorkommen von Luft- oder anderen Gasblasen.

Alle diejenigen Apatite, deren sp. Gewicht 3.20 übersteigt, sind von abweichender chemischer Zusammensetzung in so fern, dass Metallbasen von hohen Molekulargewichten durch teilweise Substitution in der Formel vertreten sind.[1] Es handelt sich um dieselben meistens zweiwertigen Metallen, die auch in Bezug auf die optischen Verhältnisse eine bedeutende Rolle spielen, nämlich Mn und Fe.

Kommen wir dann zu denjenigen Apatiten über, die seltene Erden, wie Ce, Y, La und Di (als Substituenten des Ca im Phosphat) aufweisen. Diese Apatite sind, wie bereits früher hervorgehoben, allgemeiner vorkommend, als man vielleicht annehmen könnte. So hat neulich Starynkevič-Borneman (1924) nicht weniger als 23 Apatite mit seltenen Erden aus verschiedenen Fundorten nachgewiesen.

Die spezifischen Gewichte sind bei diesen Apatiten nur noch in seltenen Fällen bestimmt worden. Weil die seltenen Erden alle hohe Atomgewichte haben, ist es klar, dass ein grösserer Gehalt an diesen das spez. Gewicht des Minerals wesentlich erhöhen soll. Die wenigen zugänglichen Daten bestätigen auch diese Annahme. So hat Apatit aus Narsarsuk, Grönland, ein CaF_2:Apatit mit 4.88 % selt. Erden, ein spez. Gewicht von 3.24. Ein anderer Apatit aus Ariccia bei Rom mit über 5 % S. E. hat spez. Gewicht 3.23—3.29. Zambonini wieder fand (1923) bei einem syntetischen Apatit mit 8 % $CePO_4$ ein spez. Gewicht von 3.278.

Betreffs der alkalihaltigen Apatite sind diese im Allgemeinen ung.

---

[1] Ausnahme bildet »Mansjö» mit 3.27, obwohl ein ziemlich reiner F : Apatit (s. u.).

gleich schwer wie die gewöhnlichen Apatite (Max. hat Katzenbuckel mit 3.218[1] und Min. Prinzenstein, St. Goar mit 3.1407).

Die tabellarische Zusammenstellung, die unten folgt, ist nach abnehmendem sp. Gew. geordnet. Weiter habe ich verschiedene Kolumne hinzugefügt, die das Verhältnis des sp. Gew. zu dem Betrag der Lichtbrechung einerseits und zu einigen wichtigeren (beeinflussenden) chemischen Bestandteilen anderseits veranschaulichen.

Tabellarische Zusammenstellung über die spezifischen Gewichte der Apatite und deren Beziehung zur Lichtbrechung und zu den wichtigsten beeinflussenden Bestandteilen (Gew. %).

	Fundort	Sp. Gew.	ω Na	MnO	»Tot. FeO»	S. E.
53.	Chárgáon, Nagpur, Indien ...	3.410	—	Mn : apatit		
14. 16.	Branchville, Conn.	3.390	—	10.59	0.69	
»	San Roque, Argentinien	3.380	—	6.72	—	
72.	Synt. Ce : Apatit	3.300	—	—	—	5.9 ($Ce_2O_3+Y_2O_3$)
1.	Ariccia, Rom	3.290	—	—	—	5
69.	Mansjö, Schweden	3.270	1.6340	—	0.31	
75.	New Ross, N. Sc.	3.257	1.6570	3.12	2.27	
65.	San Roque, Argent.	3.250	--	6.45	—	
»	Narsarsuk, Grönland...........	3.240	—	—	—	4.88 ($Y_2O_3+Ce_2O_3$)
1. 12.	Jumilla, Murcia............	3.235	1.6382	—	—	
65.	Ciply, Belgien	3.226	—	—	0.29	
36.	Västanå, Schonen	3.225	—	5.95	--	
65.	Franklin Furnace, N. J.	3.220	—	1.35	0.69	
67.	Katzenbuckel, Odenwald......	1.218	1.6392	1.76	0.11	
28. 65.	Schwarzenstein, Zillertal	3.215	—	—	—	
1.	Ehrenfriedersdorf, ...	3.211	—	—	—	
78.	Åbo, Finnland	3.208	1.6392	—	—	
62.	Sunk, Steiermark	3.206	1.6358	—	0.08	
1. 64.	Laacher See	3.202	1.6383	—	0.63	
79.	New Concord Meteor	3.200	1.6550	—	—	
65.	Tiree, Schottland	3.200	—	—	—	
65.	Antsongombato, Madag.	3.201	1.6390	1.80	—	
12.	Takowaja, Ural	3.201	—	—	—	
65.	Tschimkent, Turkestan	3.199	--	0.18	—	

[1] Eig. liegt das Maximum der Alkaliapatite beim Ap. von Åbo mit sp G. = 3.208, denn der Apatit von Katzenbuckel ist etwas Mangan-haltig.

Fundort	Sp. Gew.	ω Na	MnO	»Tot. FeO»
1. 12. St Gotthard	3.197	—	—	—
46. Gletsch, Rhônegl.	3.195	1.6356	0.39	—
63. Nordmarken, Schweden	3.194	1.6377	0.06	—
1. Arendal, Norwegen	3.194	—	—	—
65. Ritchie Mine, Portl.	3.188	—	—	0.08
55. Synt. CaF_2 : Apatit	3.180	1.6325	—	—
10. 52. Sludianka, Baikal	3.178	—	—	—
65. Doctor Pitt, Templeton	3.175	—	—	0.11
1. Snarum, Norwegen	3.174	—	0.25	—
55. Synt. $CaCl_2$: Apatit	3.170	1.6667	—	—
65. North Burgess	3.160	—	—	1.15
40. Auburn, Maine	3.159	1.6335	0.85	—
67. Blaue Kuppe, Eschwege	3.157	1.6449	—	0.85
66. Rossa, Val Devero	3.155	1.6507	—	—
28. 52. Knappenwand, Untersulzb. T.	3.153	1.6385	—	—
» » Rothenkopf, Zillertal	3.149	—	—	—
65. Branchville, Conn.	3.144	—	1.96	0.19
» Prinzenstein, St Goar	3.141	—	0.01	0.02
» Storrington	3.139	—	—	0.13
24. Zillertal, Tirol	3.100	—	—	—
25. Pisek, Böhmen	3.094	1.6482	Sp.	—
61. Santa Clara, Cal.	3.060	—	—	—

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist die Variationsbreite des sp. Gew. der Apatite grösser als man vielleicht geneigt wäre anzunehmen, die — wenn man die extremsten Fälle in Betracht zieht — nicht weniger als 0.350 ausmacht. Der mittlere Wert des sp. Gew. wird oft in den Handbüchern zu 3.180 angegeben und bezieht sich wohl hauptsächlich auf den Fluorapatit.

Vergleicht man die Reihe der sp. Gew. mit der der Brechungsexponenten, findet man, dass eine Kongruenz kaum vorhanden ist, obwohl es ja anzunehmen wäre, dass die Dichte des Minerals sich in der Stärke der Lichtbrechung wiederspiegele. Die Ursache dieser mangelnden Übereinstimmung ist wohl nicht leicht zu finden; wahrscheinlich hat man in vielen Fällen mit mechanischen Beimischungen zu tun, die wohl das sp. Gew. erhöhen, nicht aber die Stärke der Brechung. Immerhin zeigt ein schwerer Mn- und Fe-reicher Apatit aus New Ross, N. Sc.

eine auffallend hohe Lichtbrechung = ω 1.6570 Na, gegen ω 1.6325 Na für den reinen CaF_2:Apatit.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung ist die Übereinstimmung besser. Hier findet man eine deutliche Abhängigkeit des sp. Gew. vom Gehalt an MnO und FeO, ja die schwersten Apatite überhaupt sind ausgeprägte Manganapatite, deren untere Grenze wohl bei 3.218 sp. Gew. gezogen werden könnte (Katzenbuckel).

IV.

DIE KRISTALLOGRAPHISCHE AUSBILDUNG UND DEREN VERHÄLTNIS ZUM CHEMISMUS.

Kristallflächen.

Die Apatite sind ja oft sehr flächenreich ausgebildet. Die Kristallgestalten sind aber ziemlich wechselnd, besonders in Bezug auf die verschiedenen Dimensionen, wie auch ein Blick in V. Goldschmidts grossen Atlas der Kristallformen lehrt. Ebenso findet man, dass unter den zahlreichen einfachen Formen bald diese, bald jene habitusbestimmend sind. Die Ursachen dieser wechselnden Ausbildungen sind ohne Kenntnis der nähreren paragentischen Umstände wohl schwer zu erklären, und werde ich mich hier mit dieser Frage nicht beschäftigen, die ja ein besonderes Studium erfordert. Ich werde mich nur darauf beschränken, die verschiedenen Formen zu erwähnen und dabei ihre *gegenseitigen Frequenzverhältnisse* zu berücksichtigen. Ich stütze mich teils auf die Abbildungen in Goldschmidt's Atlas, teils auf eigene Beobachtungen an Material, das mir Herr Prof. Borgström aus den Sammlungen des Mineralogischen Instituts der Universität Helsingfors gütigst zur Verfügung gestellt hat.

Die verschiedenen Grundformen der Kristallgestalten der Apatite sind die folgenden:

Das *Grundprisma* a $(10\bar{1}0)$ ist in der Regel vollständig ausgebildet. Das *Prisma 2 Ordnung* b $(11\bar{2}0)$ ist immerhin meistens vorhanden, tritt aber untergeordnet als »Leistchen» auf und ist ausserdem oft nicht vollzählig. Das sechsseitige (hemiedrische) *Prisma 3 Ordnung* h $(21\bar{3}0)$ ist selten als schmale »Leistchen» sichtbar, oft nur als eine oder Paar Flächen.

Das Grundprisma ist immer glatt ausgebildet mit guten Reflexen, das Prisma 2 Ordn. zuweilen vertikal gestrichelt (Auburn, Maine).

Die *Basis* c (0001) ist meistens deutlich ausgeprägt und fehlt beinahe niemals. Durch Vorwalten dieser Fläche ist der Kristall oft tafelig ausgebildet. Die Basisfläche hat meistens hohen Glanz gleich wie die Flächen des Grundprismas.

Pyramidenflächen sind beinahe immer vorhanden, selten nur eine Form für sich oder eine Ordnung allein. Die gewöhnlichsten sind die *Grundpyramide* x $(10\bar{1}1)$ sowie die übrigen *Pyramide 1 Ordnung* r $(10\bar{1}2)$, y $(20\bar{2}1)$. Selten ist z $(30\bar{3}1)$, α $(30\bar{3}2)$. Dazu kommt noch die *Pyramide 2 Ordnung* s $(11\bar{2}1)$. Während die Pyramiden 1 Ordnung meistens schmale Flächen sind, ist die zuletzt genannte Pyramide immer gut ausgebildet, besonders bei einem mehr gedrungenen Habitus des Kristalls.

Die pyramidale Hemiedrie der Apatite äussert sich in dem Auftreten *hemiedrischer Pyramiden 3 Ordnung* m $(21\bar{3}1)$, m_1 $(31\bar{2}1)$ sowie n $(31\bar{4}1)$. Der konsequenten Aufstellung halber könne man die Apatitkristalle immer so drehen, dass *n* $(31\bar{4}1)$ rechts oben und $(3\bar{1}\bar{4}\bar{1})$ rechts unten auftritt. Fehlt $(31\bar{4}1)$ kann dieselbe Orientierung dadurch erziehlt werden, dass die Flächen des Prismas 2 Ordnung geätzt werden, wodurch hemiedrische Figuren entstehen, wie Dürrfeld (57. 1912) erhalten hat. Betrachtet man bei dieser Ausfstellung die Flächen m $(21\bar{3}1)$ und m_1 $(31\bar{2}1)$, wird man finden, dass die erstere, linke glattspiegelnd, die letztere rechte chagriert oder punktiert ist. Die Richtung der Chagrierung läuft schräg nach unten links (jedoch mit der Kante $s:m_1$ nicht parallel).

Hier unten gebe ich zunächst eine tabellarische Übersicht über die von mir bei Apatiten aus verschiedenen Fundorten beobachteten Flächen und deren Anzahl (Bez. nach V. Goldschmidt):

Fundort	c	w	r	v	x	i	α	s	o	y	m	m,	z	n	a	b	h	Σ Anzahl Flächen[1]
Achmatowsk	’	—	6	—	6	—	—	6	—	5	5	5	—	5	6	6	—	51
»	’	—	6	—	5	—	—	6	—	5	6	5	—	6	6	6	—	52
»	’	—	6	—	6	—	—	6	—	6	6	4	—	5	6	4	—	51
Floitental, Zillertal .	’	—	6	—	6	—	—	4	—	3	2	2	—	2	6	—	2	34
» »	’	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	10
» »	’	1	4	5	6	3	1	5	2	6	3	—	4	4	6	4	4	60
» »	’	—	5	—	3	—	—	4	—	3	—	2	—	—	5	2	—	24
Minot (Auburn)......	’	—	5	—	6	—	—	5	—	5	4	3	—	—	6	5	—	40
» »	’	—	4	—	6	—	—	6	—	6	6	6	4	—	6	5	—	50
Salzburg...............	’	—	5	—	5	—	—	6	—	6	3	5	—	5	6	4	—	46
St. Gotthard	’	—	5	—	6	—	—	5	—	5	4	—	—	3	6	4	—	40
» »	’	—	5	—	4	—	—	2	—	4	2	—	—	1	4	1	—	24
» »	’	—	5	—	5	—	—	5	—	4	4	—	—	4	6	1	—	35
» »	’	—	6	—	5	—	—	4	—	4	—	3	—	5	6	—	—	34
Sulzbachtal	’	—	6	—	6	—	2	6	2	6	5	4	—	6	6	6	1	57
Zillertal	’	—	6	4	5	—	—	6	2	4	6	—	—	—	6	2	1	43

KURZE CHARAKTERISTIK DER GEMESSENEN KRISTALLE

(Die Ordnung dieselbe wie in der Tabelle).

Achmatowsk. — Kleine, waasserklare Kristalle, die im Goniometer gute Reflexen geben. Basis ist gut entwickelt, Xll gedrungen säulenförmig. Prisma dihex. ausgebildet. Pyramidenflächen untergeordnet vorh.

—»— — Ebenfalls dihex. ausgebildete, klare Xlle mit breiter Basis. Gute Reflexen.

—»— — Ähnlicher Habitus wie vorher. Sämtliche gemessene Xlle haben die Pyramide (n) gut entwickelt, eine sonst nicht häufige Erscheinung.

Floitental, Zillertal. — Wasserklare, dicktafelförmige Xlle. Pyramide 1 Ordnung schwach ausgebildet. Pyramide (n) unvollst. Prisma 1 Ordn. Dazu Pr. 3 Ordn. schwach ausgeb. (Vergl. Minot).

—»— — Dicktafelig nach (c), wasserklar. Umriss etwas verzerrtes hex. Prisma. Die Flächen geben z. T. schlechte Reflexen. Pyramide (r) ausgeprägt.

—»— — Kleiner Xll, aber sehr reich an Flächen, dicktafelig nach Basis, farblos, klar. Flächenreich an beiden Enden. Mehrere Pyramidenflächen

[1] Prismenflächen + Endflächen des einen Ende.

gut ausgebildet u. a. die flache Pyr. (v). Ausserdem andere seltenere Pyr. In der Prismenzone ist (h) hervortretend. Die Anzahl der Pyr. 1 Ordn. sind nicht weniger wie 5, während meistens nur 3 oder höchstens 4 vorhanden sind.

Floitental. — Klarer dicktafelf. Xll. hex. Habitus mit (a) und (s) ung. im Gleichgewicht. Pyr.-flächen 1 Ordn. zurückgedrängt.

Minot (Auburn) Maine. — Gedrungene, amethystfarbige Säulchen mit Pyramidenflächen kräftig ausgebildet. Basis rel. klein. Grundprisma und (b) beinahe in Gleichgewicht, die letzteren vert. gestrichelt. Die Pyr. Flächen verschiedener Ordnung ung. gleich stark ausgeb. (x) und (y) sind horiz. gestrichelt. Von den hemiedrischen Pyr. Flächen sind (m) und (m,) verschieden in Bez. auf Ätzerscheinungen (s. u.).

Minot, (Auburn), Maine. — Ähnlicher Habitus und ähnl. Farbe wie vorher. (m) z. T. kräftig ausgebildet. (b), (y) und (z) gestrichelt, die ersteren vertikal.

Salzburg. — Kleiner farbloser Xll, dick—säulenförmig hex. mit Basis. Die Pyramidenflächen sind kräftig ausgebildet bes. (r), (s) und (x). (y), (m) und (m,) schwach vertreten.

St. Gotthard. — Farblos mit hex. Habitus, (b) als Leistchen vorhanden. Die verschiedenen Pyramiden sind ung. gleich gut ausgebildet, (r) jedoch kräftiger, ist aber horiz. gestrichelt.

—»— — Farbl oser Tafel-Xll von dreiseitigem Umriss. Basis glatt, spiegelnd. Extremer Fall von tafeliger Ausbildung, bei Apatiten selten vorh. (in G o l d s c h m i d t' s Atlas ist dieser Typus nicht vertreten). Verzerrung in der prism. Zone, daher die ungew. Ausbildung.

—»— — Dicktafelförmiger Xll nach Basis und mit hex. Prisma. Ziemlich flächenarm. Die meisten Pyr. doch vorhanden. (r) horiz. gestrichelt. Alle Pyr. mit Ausnahme von (s) leistchenförmig ausgeb.

—»— — Kleiner farbloser Xll von hex. Habitus. Ung. dieselbe Ausb. wie im vorig. Falle.

Sulzbachtal. — Wasserklarer. dicktafeliger Xll mit glänzenden Flächen und hex. Prisma (Sp. aus der mineralog. Sammlung d. Univ.). (s) ist gut ausgebildet und hält die Pyr. 1 Ordnung ung. in Gleichgewicht. Der Habitus kann wohl als typisch für Drusenapatit gelten.

Zillertal. — Kleiner, klarer Xll, rundlich ausgeb. etwas nach Basis gedrückt. Die Pyr. flächen treten gut hervor, sind jedoch ungleichmässig ausgebildet. (s) ist verhältn. mässig klein.

Auf Grund der Tabelle sowie mit Rücksicht auf die Kombinationen, die in G o l d s c h m i d t's Atlas abgebildet sind, könnte man orientierungshalber für die Apatite die folgenden *morphologischen Sätze* formulieren:

1. Bei langprismatischer oder ausgeprägt prismatischer Ausbildung hat man entweder eine pyramidale oder eine basale End-

begrenzung. Im letzteren Fall können die Pyramidenflächen als »Leistchen» vorhanden sein.

2. Ist die Kristallform mehr kurzprismatisch ausgebildet, machen sich die Pyramidenflächen erster und zweiter Ordnung besser geltend, d. h. die (c : x) und (c : s) Zonen dominieren die Kristallform, wobei die Basis immer noch sehr deutlich ausgebildet ist. In den Zonen (c : s) (zweiter Ordnung) sind die Prismenflächen deutlich ausgebildet, obgleich es zu einem Gleichgewicht zwischen erster und zweiter Ordnung nicht kommt.
3. Wird der Kristallhabitus noch mehr gedrungen, fangen hemiedrische Flächen an sich geltend zu machen, die alle in der Zone (b : s) liegen. Von den hemiedrischen Pyramidenflächen sind drei nur in Ausnahmefällen vorhanden, meistens sind es zwei oder eher nur eine. Durch das Auftreten von sechs hemiedrischen Flächen einer Pyramide entsteht eine Pseudoholoedrie, die in einigen Fällen recht täuschend sein kann (Elba, Ala, Kirjabinsk, St Gotthard, Devonshire). Der Apatit von Minot (Auburn), Maine weist äusserlich eine ähnliche »Holoedrie» auf, beim genaueren Studium zeigt es sich aber, dass die (m) und (m_1) Flächen physikalisch verschieden sind.
4. Kommen wir dann zur isometrischen Ausbildung, die eine Pseudokugelgestalt annimmt. Die meisten Flächen scheinen hierbei in Gleichgewicht zu sein. Es ist dies offenbar der am meisten vorteilhafte Fall der Flächenentwicklung aller teoretisch möglichen Formen des Minerals. (Beisp. Tavetsch, Floital).
5. Wächst die Basis, gelangt man zu der tafeligen Ausbildung, die sich mehr oder weniger an eine Scheibenform (St Gotthard) nähert. Ein Übergangstypus ist eine plattkugelige Gestalt, wo (b) und (s) besonders deutlich hervortreten und einander das Gleichgewicht halten. Die Pyramidenflächen erster Ordnung sowie die hemiedrischen Pyramidenflächen treten nur als Leistchen auf. Prisma zweiter Ordnung kann nur als kantenab-

stumpfend auftreten. (Epprechtstein, Bayern). Diese plattgedrückte Form scheint ziemlich gewöhnlich zu sein, doch nicht so häufig wie die isometrische oder die dicksäulenförmige Ausbildung. Die ausgeprägte Tafelform dagegen kann wohl zu den Seltenheiten gerechnet werden (St Gotthard).

Niggli (1926) teilt die hexagonalen und die hypohexagonalen Mineralien in drei Gruppen ein: solche die tafelförmig nach der Basis ausgebildet sind (planare Form), solche die mehr isometrische Form aufweisen und solche die einen langprismatischen (linearen) Habitus besitzen. Die Apatite führt er zur mittleren Gruppe, eine Zuteilung, die wohl in manchen Fällen zutreffend ist, aber auch viele Ausnahmen aufweist, wie wir oben gesehen haben.[1]

Betreffs der *Flächenfrequenz* im Allgemeinen könnte man die Behauptung aussprechen, dass je mehr die Kristallausbildung sich dem isometrischen Habitus nähert, desto flächenreicher wird der Kristall. Der am meisten Formenreichtum begünstigende Fall ist die pseudokugelige Ausbildung, wie die Apatite von Tavetsch, Floitental besonders gut zeigen. Bei langprismatischer Form sind nur die flacheren Pyramiden (als Endbegrenzung) vorhanden, bei planarer Ausbildung wieder hat man meistens nur steilere Pyramidenflächen, die in Kombination mit dem Prisma auftreten. Diese Erfahrung steht in Übereinstimmung mit den neulich von Borgström[2] dargelegten, auf geometrischer Grundlage fussenden Bedingungen für die Entstehung von Flächenkombinationen. Denn je kleiner die Normalenwinkel zwischen zwei Flächen sind, um so mehr müssen deren Wachstumsgeschwindigkeiten sich einander nähern, um eine gleichzeitige Entwicklung zu ermöglichen. Bei pseudokugeliger, flächenreicher Ausbildung sind die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächennormalen einander ziem-

[1] Vergl. R. L. Parker (1926. 83).

[2] L. H. Borgström: Die geometrische Bedingung für die Entstehung von Kombinationen. Zeitschr. f. Krist. Band LXII. Pag. 1.

lich ähnlich, während anderseits bei tafeliger Form alle diejenigen Pyramidenflächen, die einen kleineren Normalenwinkel mit der Basis bilden, von dieser unterdrückt werden, weil in der Richtung der Basis-Normale (c:Achse) eine besonders niedrige Wachstumsgeschwindigkeit sich geltend gemacht hat.

ACHSENVERHÄLTNISSE DER APATITE.

Das Verhältnis a : c der Apatite ist gemäss einer grösseren Anzahl von Messungen zuverlässiger Art recht grossen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen sind unten[1] in einer Tabelle zusammengestellt, und zwar nach abnehmendem Wert der c:Achse. Gleichzeitig sind an jedem Spezies die wichtigsten chemischen Bestandteile angegeben.

Der erste, der schwankende Werte des Fundamentalwinkels der Apatite aus verschiedenen Fundorten nachwies, war Gustav Rose (1827). Gestützt auf einer grösseren Anzahl sorgfältig ausgeführten Messungen konnte er feststellen, dass da, wo eine identische chemische Zusammensetzung vorhanden ist, stimmen auch die übrigen (d. h. die morphologischen) Eigenschaften überein, und ist man folglich im Stande aus einer gleichen chemischen Zusammensetzung auf gleich grossen Fundamentalwinkel zu schliessen, nicht aber umgekehrt. In seinem Lehrbuch der Mineralogie vom Jahre 1828 betonte C. F. Naumann demgemäss, dass die Veränderungen des Fundamentalwinkels von der relativen Menge des Fluors und Chlors abhängig sind. In seiner wichtigen Abhandlung über Apatite kommt N. von Kokscharow (1854—57) zu einem ähnlichen Schluss: »Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Flächen der haupthexagonalen Pyramide x $(10\bar{1}1)$ zum basischen Pinakoid P (0001) in den Apatiten, die kein Chlor

[1] Seite 52

enthalten, oder bloss Spuren desselben zeigen, unter dem Winkel 40°28' geneigt sind. Dagegen ist in allen chlorhaltigen Apatiten diese Neigung etwas grösser.»

Etwas später führte Pl. Pusirewsky (1862) eine chemisch-kristallographische Untersuchung über russische Apatite aus und konnte nachweisen, dass die obige Vermutung begründet zu sein scheint. Der Cl : Gehalt in den von ihm untersuchten Apatiten übersteigt jedoch nicht 0.8 %.

In weiterer Übereinstimmung mit der angeführten Regel stellte v. Kokscharow (1866) eine Tabelle auf, wo er den Zusammenhang näher zum Ausdruck brachte. Die Differenz des Fundamentalwinkels zwischen chlorfreiem Apatit (Ehrenfriedersdorf) und einem chlorhaltigen (0.51 % Cl, Achmatowsk) beträgt 12'.

1891 unterwarf H. Baumhauer Apatite aus verschiedenen Fundorten genaueren Messungen und konnte feststellen, dass der Fundamentalwinkel recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, wodurch die Achsenverhältnisse recht verschieden sind. Diese letzteren bewegen sich zwischen den Werten: 1 : 0.73131 und 1 : 0.73400[1] und scheinen nach ihm, wie auch die früheren Autoren betont haben, von der Menge des Chlors abhängig zu sein.

Manche spätere Untersuchungen an Apatiten haben jedoch gezeigt, dass die von Pusirewsky, Baumhauer u.a. ausgesprochene Vermutung über die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses vom Chlorgehalt nicht zutrifft. So findet man aus der tabellarischen Zusammenstellung von Wolff und Palache (1902), dass keine solche Regelmässigkeit gezeigt werden kann, so lange man nur Apatite, die sehr arm an Chlor sind, in Betracht gezogen hat. Nur so viel könnte

[1] Beim Messen eines Apatitkristalls von Blagodat, Ural erhielte Karnojitzky (1894) sehr verschiedene Werte an den sechs Winkeln der Grundpyramidenflächen, woraus sich ein Achsenverhältnis ergab, das zwischen 1 : 0.72625 und 1 : 0.739008 bewegt, eine Differenz die zu gross ist um innerhalb Fehlergrenzen liegen zu können. Der Maximalwert übertrifft ja bei weitem den in der untenstehenden Tabelle.

man behaupten, dass ein Apatit mit kleinem Fundamentalwinkel (c : x) als praktisch chlorfrei angesehen werden kann.

Hier gebe ich zunächst eine kleinere Zusammenstellung verschiedener Apatite um zu zeigen, wie *Achsenverhältnis und Doppelbrechung* (Δ) von einander abhängig sind:

		č	Δ
55.	Synt. Chlorapatit	0.7038	0.0053
66.	Rossa, Val Devero	0.7297	0.0054
	Val Malenco[1]	0.7286	0.0053
67.	Katzenbuckel, Odenw.	0.7315	0.0048
52.	Rothenkopf, Zillertal	0.7313	0.0043
12.	Jumilla, Murcia	0.7326	0.0042
42. 47.	Malmberget, Gellivare	0.7320	0.0038
64.	Laacher, See	0.7330	0.0033
52.	Göschenen	0.7340	0.0027
12. 52.	St. Gotthard	0.7342	0.0025
52.	Schöllenen	0.7344	0.0024
40.	Auburn, Maine	0.7348	0.0019
50.	Luxullian, Cornwall	0.7351	0.0017

Aus dieser Übereinstimmung gibt es freilich viele Ausnahmen, die aber nicht so bedeutend sind, dass die Regel nicht gültig sei. Die abweichenden Werte können ja teils in einer ungenügenden Anzahl von Messungen oder in einer nicht immer gleich scharfer Ausbildung der Kristalle ihre Ursache haben.

Weiter unten teile ich eine andere Tabelle mit, die das Achsenverhältnis in seiner Beziehung zu F, Cl und anderen Bestandteilen zeigt. Sie stellt eigentlich nur eine Ergänzung der oben genannten Tabelle von Wolff und Palache dar, in der teils ältere teils neuere aus der Literatur entnommene Daten mitgenommen sind.

---

[1] L. Magistretti: Osserv. Rend. R. Acc. dei Licencei. Ser. 5. Vol. XIX. Roma 1910.

Uebersicht über die Achsenverhältnisse der Apatite und die wichtigsten in dieser Beziehung beeinflussenden Bestandteile (Gew. %).

	Fundort	č	F	Cl	»Tot. FeO»	MnO	»Tot. Na_2O»
	Prinzenstein, St Goar[1]	0.7357	2.19	0.02	0.02	0.01	0.24
40.	Auburn, Maine	0.7348	2.38	—	0.30	0.85	0.54
12.	Ehrenfriedersdorf	0.7346	2.27	—	—	—	—
25.	Pisek, Böhmen	0.7346	3.56	Sp.	—	Sp.	—
10.	Takowaja, Ural	0.7346	4.20	0.01	—	Sp.	—
28.	Turkestan	0.7345	3.64	—	—	—	—
12.	St Gotthard	0.7342	—	0.028	—	—	—
36.	Västanå, Schonen	0.7340	3.74	Sp.	—	5.95	—
52.	Göschenen	0.7340	3.63	0.01	—	—	—
16.	Floitental, Zillertal	0.7340	—	—	—	—	—
28.	Schwarzenstein	0.7340	—	Sp.	—	—	—
50.	Epprechtstein, Bayern	0.73381	2.41	0.04	0.45	0.79	1.63
12.	Blagodat, Ural	0.7337	—	0.22	—	—	—
18.	Nordmarken, Schweden	0.73365	3.07	0.05	—	0.06	—
50.	Luxullian, Cornw.	0.73357	2.60	0.07	0.21	0.39	1.82
46.	Gletsch, Rhonegl.	0.73353	2.93	Sp.	0.35	0.39	0.83
62.	Sunk, Steierm.	0.73341	3.02	—	0.08	—	—
52.	Knappenwand, Untersulzb. T.	0.73333	3.63	0.028	0.39	—	—
64.	Laacher See	0.73306	1.64	0.16	0.63	—	2.70
66.	Arbola, Val Devero	0.73293	—	Sp.	—	—	—
12.	Jumilla, Murcia	0.7326	N.b.	0.557	—	—	—
63.	Nordmarken, Schweden	0.7326	3.07	0.05	—	0.06	—
12.	Kirjabinsk	0.7325	—	Sp.	—	—	—
43.	Biella	0.73228	—	—	—	—	—
42. 47.	Malmberget, Gellivare	0.7320	3.67	0.19	0.24	—	—
67.	Katzenbuckel, Odenw.	0.7315	2.23	0.83	0.11	1.76	0.38
28.	Ala, Piemont	0.7313	—	—	—	—	—
28.	Rothenkopf	0.7313	—	0.085	—	—	—
66.	Rossa, Val Devero	0.72975	Sp.	0.05	—	—	N.b.
1.	Laacher See	0.7294	—	—	—	—	—
12.	Achmatowsk, Ural	0.7294	N.b.	0.51	—	—	—
	Val Malenco[2]	0.72867	—	Sp.	—	—	—
	Combe di Compare[3]	0.7284	—	—	—	—	—
67.	Blaue Kuppe, Eschw.	0.7246	1.18	2.06	0.85	Sp.	Sp
72.	Synt. $CaCl_2$: Apatit	0.7038	—	6.8	—	—	—
	» » »[4]	0.6983	—	6.8	—	—	—

[1] A. Sachs: Centralbl. f. Min. etc. 1903. Pag. 420.
[2] L. Magistretti: L. c. Pag. 51.
[3] G. Boeris: Atti della R. Acc. di Sc. di Torino. 34. 1899.
[4] A. de Schultén: Compte Rendu de l'Acad. d. Sc. Paris. 1911. 152.

Aus dieser Tabelle kan man folgendes entnehmen:

Der Wert der Achse c schwankt zwischen recht verschiedenen Grössen, 0.7357 und 0.7028 (oder eig. 0.6983), und zwischen diesen beiden Extremen findet man alle möglichen Übergangswerte. Dies ist schon eine recht beträchtliche Variationsbreite (0.0319 resp. 0.0374). Betrachten wir die am meisten voneinander abweichenden Apatite näher, finden wir, dass die mit den grösseren Werten von c ausgeprägte Fluorapatite, während die mit den niedrigeren Werten fluorarme, z. T. recht chlorreiche Apatite sind. Den minimalsten Wert hat der künstlich dargestellte reine Chlorapatit. Leider war es mir nicht möglich Messungswerte von den norwegischen Chlorapatiten zu bekommen (Kragerö, Bamle, Snarum). Ein Versuch des Verfassers den Fundamentalwinkel (c : x) an einem Snarumapatitkristall (mit schimmernden Flächen) zu messen, ergab etwas schwankende Werte, deren Mittel einem Achsenverhältnis von 1 : 0.702 entspricht. Dieses würde sich dem des reinen, syntetischen $CaCl_2$: Apatits nähern. Immerhin zeigt eine alte Analyse von G. Rose eines Apatits aus demselben Fundorte einen Cl : Gehalt von 2.5 %, die analysierte Substanz war aber nur »kristallinisch». Andere Analysen von Voelcker beziehen sich auf Apatite, deren Herstammungsorte kurzweg als »Norwegen» bezeichnet worden sind.

Unter den Apatiten die höhere oder mässige Werte der c : Achse aufweisen, hat man einige mit nicht hinreichendem Gehalt an F. Sie zeigen aber, wie aus der Tabelle hervorgeht, gleichzeitig einen Gehalt an Alkalien, der das »Defizit» also erklärt.

Wie ersichtlich, umfasst die Tabelle in der Hauptsache recht ausgeprägte Fluorapatite, und der Chlorgehalt ist dabei meistens sehr unbedeutend. Achmatowsk kann wohl als die untere Grenze dieser mehr normalen Apatite angesehen werden. Die wenigen Apatite, die unten folgen, sind z. T. ausgeprägte Chlorapatite. Bei diesen ist aber schon der Wert der c : Achse erheblich niedriger, am niedrigsten bei dem synte-

tischen $CaCl_2$: Apatit. Chlorapatite sind also durch eine bedeutend niedrigere c : Achse charakterisiert. Die Schwankungen unter den mehr »normalen» Apatiten sind in der Tat nicht sehr gross. Maximale Abweichung beträgt nur 0.0063. Dagegen ist der Unterschied der c : Werte zwischen Achmatowsk und dem syntetischen $CaCl_2$: Apatit nicht weniger als 0.0311, d. h. beinahe fünfmal so gross.

Normale fluorhaltige (alkalifreie und alkaliführende) Apatite haben also einen c:Achsenwert, der zwischen 0.7357 und 0.7294 liegt oder einen mittleren Wert von 0.7325.[1]

V.

VERSUCH EINER EINTEILUNG DER NATÜRLICHEN APATITE.

In den Lehrbüchern findet man, wie in der historischen Einleitung bereits erwähnt worden ist, verschiedene Apatittypen aufgestellt, und zwar wie natürlich auf chemischer Grundlage. In Doelter's Handbuch der Mineralchemie ist dementsprechend auch das ganze Analysenmaterial aufgeteilt : in Fluorapatite, Fluorchlorapatite, Chlorfluorapatite, Chlorapatite, Manganapatite u. s. w. Die Einteilungsgründe scheinen aber etwas willkürlich zu sein. So findet man z. B. in einem »Chlorfluorapatit», dass die Menge des Cl der anderen Nebenbestandteilen gegenüber sehr unbedeutend sein kann. Man könnte in einem solchen Fall eher z. B. von »Fluornatriumapatit» oder von »Fluoraluminiumapatit» reden.

Im Folgenden werden wir nun versuchen einen Einteilungsgrund durchzuführen, der die verschiedenen chemischen Gruppen nicht nur einigermassen scharf erfasst, sondern auch die betreffenden Apatite

---

[1] N. v. Kokscharow giebt för »reinen F : Apatit» 0.734603 an. Dieser Wert wird meistens in den Handbüchern angeführt.

in Bezug auf die physikalischen, besonders optischen Eigenschaften besser charakterisiert.

1. Fluorapatite —. Diese sind bekanntlich die in der Natur am gewöhnlichsten, die paragenetischen Verhältnisse mögen auch ganz verschiedenartig sein. Unter allen aus der Literatur entnommenen Analysen zeigt ungefähr die Hälfte mehr als 75 % der teoretischen Totalsumme des F(=3.8 % = 100 %). Dann folgen die Apatite mit einem F:Gehalt, der zwischen den Werten 75—50 % der teor. Totalsumme variirt. Selten sind Apatite, die einen F : Gehalt unter 50 % aufweisen. Sie fallen meistens in eine andere Gruppe, die Alkaliapatite (s. u.). Chlorgehalt ist bei diesen Apatiten durchgehend sehr gering, wie man aus dem Diagramm Fig. 3 entnehmen kann. Meistens bleibt er weit unter 1 % der teor. Totalsumme für Cl. — Die optischen Verhältnisse bei den ausgesprochenen Fluorapatiten nähern sich denjenigen des syntetisch reinen CaF_2 : Apatits. Die Abweichungen, die vorhanden sind, beruhen hauptsächlich auf das Auftreten von Substituenten unter den basenbildenden Elementen (Mn, Fe, Mg etc.). Lichtbrechung ist bei den normalen CaF_2:Apatiten ung. 1.6325 $_{Na}$ für den ordinären Strahl, Doppelbrechung ung. 0.0030. Das spez. Gewicht ist für diese ausgesprochenen Fluorapatite meistens 3.180—3.200. Kleinere Mengen anderer Elemente als Substituenten des Ca erhöhen leicht den Wert dieser Konstante. In Bezug auf das Achsenverhältnis hat man mit dem Mittelwert des c — 0.7325 zu rechnen.[1]

2. Alkalihaltige Apatite —. Diese Gruppe von Apatiten ist chemisch dadurch charakterisiert, dass F unzureichend ist um das Ca zu sättigen. Man hat also, wenn man die Formel ausgerechnet hat, immer einen Überschuss von Ca — als CaO geschrieben — erhalten. Apatite mit dieser Verbindung hat man 'Voelckerite' genannt und als ein Endglied der isomorphen Mischungsreihen angenommen. Nimmt man auf den bei diesen Apatiten immer vorhandenen Gehalt an Alkalien Rücksicht, verschwindet dieser »Überschuss» des CaO, wie die Bei-

[1] Achsenverh. des reinen synt. CaF_2 : Ap. ist nicht bestimmt worden.

spiele oben gezeigt haben. Die Menge des F bei den chlorfreien Apatiten steht also zur Menge der Alkalien in reziprokem Verhältnis: mit abnehmendem Gehalt an F nimmt der Gehalt an Alkalien zu. Teoretisch maximaler Gehalt an Na_2O ist = 3.18 %, wobei F = 1.95 %.

In optischer Beziehung bieten die alkalihaltigen Apatite wenig abweichendes. Die Lichtbrechung ist ungefähr dieselbe wie bei den CaF_2 : Apatiten. Die Doppelbrechung wird mit zunehmendem Gehalt an Alkalien erniedrigt — der Brechungsexponent des extraordinären Strahls weist höhere Werte auf. Basische Substituenten in der Hauptmolekel können jedoch zu abweichenden Werten führen. Achsenverhältnisse sind dieselben wie bei den Fluorapatiten.

Wie verbreitet diese Gruppe von Apatiten in der Natur ist, weiss man noch nicht näher, ungeachtet der umfassenden Analysenangaben über Apatite in der Literatur. Denn die Alkalien sind ja immer als zufällige Nebenbestandteile betrachtet worden und wahrscheinlich teilweise vernachlässigt, besonders bei den älteren Analysen.

3. Chlorapatite —. Diese Gruppe von Apatiten, die schon G. Rose aufstellte, ist in der Natur wie früher hervorgehoben, viel seltener, wie auch aus dem statistischen Diagramm Fig. 2 ersichtlich ist. Ihr Vorkommen beschränkt sich, so viel man weiss, hauptsächlich auf das südliche Norwegen, aus dessen Apatiten gerade die ältesten Analysen stammen. Chlorhaltige Apatite sind wohl viele, aber, wie die statistische Kurve im Diagramm Fig. 2 lehrt, haben die meisten nur ganz wenig Cl (unter 0.5 %) und können folglich nicht als Chlorapatite bezeichnet werden. Die untere Grenze des Cl : Gehaltes bei den Chlorapatiten könnte man bei ung. 30 % der teor. Totalsumme des Cl (6.8 %) verlegen. Denn bei Apatiten, die so viel oder mehr Cl haben, ist schon die Lichtbrechung beträchtlich höher — 1.6447 $_{Na}$ bis 1.6667 $_{Na}$ für den ordinären Strahl. Von Chlorapatiten, die mehr als 50 % teor. der Totalsumme von Cl aufweisen, habe ich in der Literatur insgesamt nur 5 gefunden. Dazu gehören gerade die norwegischen. — Achsenverhältnis der ausgeprägten $CaCl_2$: Apatite ist ziemlich verschieden von dem des CaF_2 : Apatits, 1 : 0.7246 bis 1 : 0.7038 (synt.

$CaCl_2$: Apatit). In Übereinstimmung damit ist die Doppelbrechung höher, bis 0.0053, wie aus der Tabelle Seite 38 hervorgeht.

Ausgeprägte CaF_2-$CaCl_2$: Mischungsapatite, d. h. solche, die ung. zur Hälfte von der einen und von der anderen Apatitverbindung bestehen, gibt es in der Natur nur ganz wenige. Überhaupt fehlt ein Bestreben des Cl das F isomorph zu vertreten. Dieser Umstand geht ja klar genug aus dem Diagramm Fig. 3 hervor.

4. Karbonatapatite—. Schon lange ist man dessen bewusst, dass viele Apatite einen grösseren oder kleineren Gehalt an CO_2 aufweisen. Bei trüben Apatiten liegt der Verdacht nahe, dass die Kohlensäure sekundär eingewandert sei, es hat sich aber gezeigt, dass auch ganz unverwitterte Apatite CO_2 neben den Halogenen führen können. Sie sind also näher als Karbonathalogenidapatite zu bezeichnen. Die Werte des CO_2 bei verschiedenen solchen Apatiten findet man in der Tabelle Seite 21. Wie man sieht, liegt der Wert meistens unter 1 %. Es ist möglich, dass noch eine grosse Anzahl derartiger Apatite entdeckt wird, denn auf Gegenwart von CO_2 hat man früher wohl oft nicht Acht gegeben oder einfach als »Glühverlust» angegeben. — Über die Einwirkung des immerhin nicht grossen CO_2 : Gehaltes auf die optischen Eigenschaften liegen bis jetzt keine nähere Untersuchungen vor. Dasselbe gilt in Bezug auf die morphologischen Eigenschaften.

Es wird angenommen, dass das $CaCO_3$: Apatitmolekel die Halogenidapatitmolekeln vertreten kann, wie die syntetischen Versuche von Carnot auch gezeigt haben.

Ausser diesen karbonathaltigen Apatiten giebt es noch solche, die nur aus $CaCO_3$: Apatit bestehen, teils mit, teils ohne Konstitutionswasser. Den reinen syntetischen Karbonatapatit stellte Eitel dar. Sein Gehalt an CO_2 ist 4.31 %. Dazu kommen die natürlichen, wohl meistens wasserhaltigen Apatite, Dahllit u. a., die bis 8.26 % CO_2 vermutlich als saures Karbonat führen. Die physikalischen Eigenschaften dieser apatitähnlichen Mineralien sind etwas andere. Die Lichtbrechung ist schwankend: ω 1.634_{Na} bis 1.616_{Na}. Die Doppelbrechung

ist hoch — 0.007 bis 0.016. Dasselbe gilt auch vom reinen synt. Karbonatapatit (0.009).

5. Sulfatapatit —. Diesen Typus stellte Brauns fest. Das Vorkommen ist Laacher See und der Gehalt des Minerals an SO_3 = 1.13 % (neben den Halogenen). Es liegt also eine isomorphe Mischung vor, wo $CaSO_4$ die Halogenide teilweise vertritt. Der Gehalt an Alkalien ist bemerkenswert.

6. Hydroxylapatit —. Existenz als primäre Verbindung in den eigentlichen Apatiten ist fraglich. H_2O in den Analysen ist jedenfalls oft vorhanden. In dem oben erwähnten Dahllittypus ist das Wasser wohl als Konstitutionswasser aufzufassen.

7. Manganapatite —. Diese Gruppe von Apatiten, schon in Doelter's Handbuch der Mineralchemie angegeben, ist ein Beispiel der Isomorphie innerhalb des Hauptmolekels, indem das CaO von MnO mehr oder weniger ersetzt wird. Der Gehalt an MnO kann sich bis 10.59 % steigern (Branchville, Conn). Aus der Literatur sind im Allen 9 Manganapatite zu entnehmen, die alle bis über ung. 1.80 % MnO führen. Die Einwirkung dieses Bestandteiles auf die physikalischen Eigenschaften ist deutlich. Das spez. Gewicht wird merklich gesteigert — bis 3.41 (Nagpur, Indien), und auch die optischen Konstanten sind andere im Vergleich mit den mehr normalen Apatiten. So ist die Lichtbrechung des ord. Strahls 1.6390_{Na} bis 1.6570. Die Doppelbrechung ist auch gesteigert (bis 0.007 bei New Ross).

8. Apatite mit seltenen Erden —. Diejenigen Erdmetalle, die hierbei als die gewöhnlichsten in isomorpher Vertretung des Ca längst nachgewisen worden sind, sind Ce ,Y, La und Di. Ihre Verbreitung scheint eine recht beträchtliche zu sein, besonders in Verbindung mit pneumatolytischen Bildungen alkaliner Magmen. Isomorphe Mischungen von Ca : Phosphat und Ce : Phosphat stellte Zambonini syntetisch dar. Die optischen Verhältnisse solcher Apatite sind noch nicht untersucht. Wie einige oben angeführte Beispiele zeigen, hat der Ce : Gehalt einen deutlichen Einfluss auf das spez. Gewicht.

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN LITERATUR.[1]

1. 1827 — G. Rose: Ueber die chemische Zusammensetzung des Apatits. Poggendorffs Annalen. IX. Pag. 185.
2. 1841 — C. F. Rammelsberg: Handwörterbuch des chemischen Teils der Mineralogie. Erste Abteilung. Berlin. Pag. 34.
3. 1846 — Wöhler: Ueber den Kryptolith. Pogg. Ann. LXVII.
4. 1854—57 — N. von Kokscharow: Materialien zur Mineralogie Russlands. Band II.
5. 1858 — A. E. Arppe: Analyser af finska mineral. II. Acta Societatis scientarum Fennicae. Tom. V.
6. 1858 — N. von Kokscharow: Materialien z. Min. Russl. Band III.
7. 1860 — C. F. Rammelsberg: Handbuch der Mineralchemie.
8. 1860 — A. Schrauf: Bestimmung der optischen Konstanten krystallisierter Körper. Sitzungsberichte der k.k. Akademie der Wissensch. in Wien. Band XLII.
9. 1862 — J. A. Voelcker: Jahresberichte für Chemie.
10. 1862 — Pl. Pusirewsky: Ueber einige russische Apatite. Verhandl. der kais. Gesellsch. für die gesammte Mineralogie zu St Petersburg.
11. 1863 — A. E. Nordenskiöld: Beskrifning öfver de i Finland funna Mineralier. Helsingfors.
12. 1866 — N. von Kokscharow: Materialien z. Min. Russl. V. Sechster Anhang zum Apatit.
13. 1879 — G. Chr. Hoffmann: Report, Geol. Survey, Canada. (Analysen kanadischer Apatite).
14. 1880 — S. L. Penfield: Analyses of some Apatites containing Manganese. Amer. Journ. of Science. Vol. XIX.
15. 1882 — A. Weisbach: Mineralogische Notizen. 9. Apatit. Neues Jahrb. für Mineralogie, etc. 2.
16. 1883 — A. Schmidt: Apatit von Tavetsch und Floitental. Zeitschrift für Kristallographie. Band VII.
17. 1883 — J. A. Voelcker: Die chemische Zusammensetzung des Apatits, erschlossen an zahlreichen eigenen, vollständigen Analysen und ausgedrückt durch eine abgeänderte Apatitformel. Inaugural Dissert. Giessen. Ref. in: Zeitschr. f. Krist. Band XI. 1886.

[1] Das Verzeichnis macht keinen Anspruch an Vollständigkeit. (Siehe weiter unter N:ris 65 u. 74.).

18. 1886 — G. Flink: Mineralogiska notiser I. 9. Apatit från Nordmarken. Bihang till k. svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. Band XII. Afd. II. N:o 2.
19. 1887 — R. H. Solly: Francolite, a Variety of Apatite from Levant Mine, St. Just, Cornwall. Pag. 57. Apatite from a New Locality in Eastern Cornwall. Pag. 141. Min. Magazine. Vol. VII.
20. 1887 — H. Robinson: Two Analyses of Crystals of Apatite. Ibidem. Pag. 59. (Kohlensäurehaltige Apatite).
21. 1887 — H. Baumhauer: Ueber die Abhängigkeit der Ätzfiguren des Apatits von der Natur und Konzentration des Ätzmittels. Sitz. ber. der Akademie der Wissensch. zu Berlin. XLII.
22. 1888 — W. C. Brögger und H. Bäckström: Ueber Dahllit, ein neues Mineral von Ödegaarden, Bamle, Norwegen. Öfversigt af k. sv. Vetenskapsakad. Förhandl. N:o 7.
23. 1889 — A. W. Stelzner: Ueber die Zusammensetzung des als Uebergemengteil in Gneiss und Granit auftretenden Apatites. Briefwechsel. Neues Jahrb. f. Min. etc. Pag. 265. Band I.
24. 1889 — J. L. Hoskyns Abrahall: Ueber die Zusammensetzung des Apatits. Inaug. Dissert. Ref. in: Zeitschr. f. Krist. Band XXI.
25. 1889 — C. Wrba: XXV. Mineralogische Notizen V. 25. Apatit von Pisek. Ibidem. Band XV.
26. 1890 — G. Nordenskiöld: Om mineral från drushål vid Taberg i Vermland. Geol. Fören. i Stockh. Förhandl. Band XII. 5. Apatit.
27. 1890 — H. Baumhauer: Ueber die Abhängigkeit der Ätzfiguren des Apatits von der Natur und Konzentration des Ätzmittels. 2 Mitteilung. Sitz. ber. der k. preuss. Akademie der Wiss.
28. 1891 — » » Ueber die Winkelverhältnisse des Apatits von verschiedenen Fundorten. Zeitschr. f. Krist. Band XVIII.
29. 1894 — P. Jannasch und J. Loche: Analyse eines Apatits aus grossblättrigem Graphit von Ceylon. Zeitschr. f. anorganische Chemie. Band VII. Ref. in: Zeitschr. f. Krist. Band XXVI.
30. 1894 — K. Zimanyi: Die Hauptbrechungsexponenten der wichtigsten Gesteinsbildenen Mineralien bei Na: Licht. Zeitschr. f. Krist. Band XXII.
31. 1894 — A. Karnojitzky: Ueber Apatite des Berges Blagodat. Verhandl. der russ. k. mineralog. Gesellsch. Band XXXI.
32. 1896 — A. Carnot: Sur les variations observées dans la composition des » » Apatites. Bull. Soc. franç. de Minéralogie. Tome XIX.
33. 1886 — » » Sur une Apatite bleue de Montébras. Ibidem. Pag. 214.
34. 1896 — E. Weinschenk: Die Minerallagerstätten des Gross-Venedigerstockes in den Hohen Tauern. 43. Apatit. Zeitschr. f. Krist. Band XXVI.
35. 1897 — C. F. Rammelsberg: Die Formel des Apatits. Neues Jahrb. f. Min. etc. 2. Pag. 38.
36. 1898 — Mats Weibull: Om några Vestanå mineral. 2. Kristaller af manganapatit. Geol. Fören. i Stockh. Förhandl. Band XX.
37. 1900 — Fr. Grünling: Ueber die Mineralvorkommen von Ceylon. Zeitschr. f. Krist. Band XXXIII.

38. 1901 — F. Slavik: Abhandlungen der böhmischen Akademie der Wissensch.
39. 1902 — H. L. Bowman: On an Occurrence of Minerals at Haddam Neck, Conn. U. S. A. Mineralogical Magazine. Vol. XIII. Pag. 111.
40. 1902 — J. E. Wolff und Ch. Palache: Ueber Apatit von Minot (Auburn) Maine. Zeitschr. f. Krist. Band XXXVI.
41. 1902 — A. Osann: Notes on certain Archaean Rocks of the Ottawa Valley. Geol. Survey of Canada. Ann. Rep. Vol. XII.
42. 1904 — K. Zimanyi: Ueber den grünen Apatit von Malmberget in Schweden. Zeitschr. f. Krist. Band XXXIX.
43. 1905 — F. Zambonini: Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella. Ibidem. Band XL.
44. 1905 — K. Zimanyi: Ueber die Lichtbrechung des Fluorapatits von Pisek. Ibidem.
45. 1906 — W. C. Brögger: Hellandit von Ludvigskollen bei Kragerö, Norwegen. Ibidem. Band XLII.
46. 1906 — K. Busz: Apatit und Milarit von Gletsch am Rhônegletscher in der Schweiz. Zentralbl. f. Min. etc.
47. 1907 — W. Pettersson: Apatit von Malmberget. (bei *O. Stutzer)* Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Band XXIV. Pag. 639.
48. 1907 — W. Tschirwinsky: Podolit, ein neues Mineral. Zentralbl. f. Min. etc.
49. 1907 — A. Werner: Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Band XL. Pag. 4448.
50. 1907 — Karl Walter: Über Apatit von Epprechtstein in Bayern und von Luxullian in Cornwall. Neues Jahrb. f. Min. etc. Beil. Band XXIII.
51. 1908 — Fr. Pupke: Die optischen Anomalien des Apatits. Inaugural Dissertation. Bonn.
52. 1908 — H. Baumhauer: Über die Brechungsexponenten und die Doppelbrechung des Apatits von verschiedenen Fundorten. Zeitschr. f. Krist. Band XLV.
53. 1909 — L. Leigh Fermor: The Manganese Ore Deposits of India. Memoir of the Geol. Survey of India. Vol. XXXVII. 1.
54. 1910 — A. Lacroix: Minéralogie de la France et ses colonies. Tome IV. 2.
55. 1912 — R. Nacken: Über die Bildung des Apatits. I. Zentralbl. f. Min. etc.
56. 1912 — Austin F. Rogers: Dahllite from Tonopah, Nevada, etc. Amer. Journ. of Science. Vol. XXXIII.
57. 1912 — V. Dürrfeld: XXXIX. Mitt. aus dem Min. Inst. d. Univ. Strassburg. Zeitschr. f. Krist. L.
58. 1912 — W. T. Schaller: Mineralogical Notes. Series 2. United States Geol. Survey. Bulletin 509.
59. 1913 — Austin F. Rogers: Dahllite von Tonopah, Nevada; Voelckerit, ein neues basisches Calciumphosphat. Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung von Apatit und Phosphorit. Zeitschr. f. Krist. Band LII.
60. 1913 — V. Goldschmidt: Atlas der Kristallformen. I Band. Heidelberg.
61. 1914 — Austin F. Rogers: A new Locality for Voelckerite and its Validity as a Mineral Species. Min. Magaz. Vol. XVII.

62. 1915 — O. Grosspietsch: Apatit aus dem Mangesitbruch im Sunk, Steiermark. Zeitschr. f. Krist. Band LIV.
63. 1916 — K. A. Grönwall: Undersökningar öfver svenska apatiter. Geol. Fören. i Stockh. Förhandl. Band XXXVIII.
64. 1917 — R. Brauns: Über den Apatit aus dem Laacher-See Gebiet. Sulfatapatit und Carbonatapatit. Neues Jahrb. f. Min. etc.
65. 1918 — M. Seebach: Calciumphosphate. Apatit, in: C. Doelter: Handb. der Mineralchemie III. 1.
66. 1919 — A. Bianchi: Apatite di Val Devero (Ossola). Atti della Societá Italiana di Scienze nat. Vol. 58.
67. 1920 — P. Ramdohr: Über die Blaue Kuppe bei Eschwege und benachbarte Basaltvorkommen. Jahrbuch d. k. preuss. Geol. Landesanst. Band XL.
68. 1920 — O. B. Bøggild: Dahllit von Kangerdluarsuk. Meddelelser om Grønland. LI.
69. 1922 — H. v. Eckermann: The Rocks and Contact Minerals of the Mansjö Mountain. Geol. Fören. i Stockh. Förhandl. Band XLIV.
70. 1922 — A. Lacroix: Minéralogie de Madagascar. Paris. Tome I.
71. 1923 — R. Abrard: Présence dé l'apatite dans les pegmatites des environs de Dinard. Bull. Soc. Franc. de Min. Tome XLVI.
72. 1923 — F. Zambonini: Über Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden. Zeitschr. f. Krist. Band LVIII.
73. 1923 — V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Videnskabsselskabets Skrifter. I. Mat. naturw. Kl. N:o 4.
74. 1924 — Karl Mieleitner: Halogenhaltige, wasserfreie Phosphate etc. C. Hintze: Handb. der Mineralogie. I. Lief 22.
75. 1924 — T. L. Walker and A. L. Parsons: Pegmatite Minerals from New Ross, Nova Scotia. Contributions to Canadian Mineralogy.
76. 1924 — J. Starynkewič Borneman: Sur la présence des terres rares dans les apatites. Compte rendu de l'Academie des Sciences de Russie.
77. 1924 — A. Fersmann: Sur la présense des terres rares dans les apatites des gisements divers. Ibidem.
78. 1925 — Gunnar Pehrman: Om en apatitförekomst i Åbo. Fennia XLV. 13.
79. 1925 — E. V. Shannon and E. S. Larsen: Merrilite and Chlorapatite from Stony Meteorites. American Journal of Science. Vol. IX.
80. 1925 — Н. Н. Гутковой: Апатиты Хибинских Тундр. Известия Росс. Акад. Наук.
81. 1925 — P. Niggli und K. Facsy: Die Apatitgruppe und ihre Verwandten. VIII Auszüge. Zeitschr. f. Krist. Band LXII.
82. 1925 — W. Eitel: Karbonatapatite. Schr. d. k. gelehrten Gesellsch. zu Königsberg. Nat. wiss. Kl. I. 4.
83. 1926 — R. L. Parker: Studien am Apatit vom St Gotthard. Zeitschr. f. Krist. Band LXIV.

Vorgelegt 18. 2. 1928. Gedruckt 5. 1. 1929.

